



SKRIPSI – TK141581

**PEMBUATAN BODIESEL DAN BAHAN KIMIA (ETIL
LEVULINAT, ETIL FORMAT DAN DIETIL ETER)
SECARA BERSAMA DENGAN METODE
TRANSESTERIFIKASI IN SITU TANPA KATALIS DALAM
CAMPURAN AIR-ETANOL SUBKRITIS**

Oleh:

Ali Munawir Rohman

NRP. 02211546000027

Abdul Hakim

NRP. 02211546000034

Pembimbing I

Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est.

NIP.19491117 197612 1 001

Pembimbing II

Siti Zullaikah, ST,MT,Ph.D.

NIP. 1978 07 16 2008 12 2002

DEPARTMEN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA 2018



FINAL PROJECT – TK141581

**PRODUCTION OF BIODIESEL AND CHEMICALS
(ETHYL LEVULINATE, ETHYL FORMATE AND
DIETHYLETHER) BETWEEN WITH
TRANSESTERIFICATION METHOD IN SITU WITHOUT
CATALYSTS IN SUBCRITICAL WATER-ETHANOL
MIXTURE**

By:

**Ali Munawir Rohman
NRP. 0221154600027**

**Abdul Hakim
NRP. 0221154600034**

First Advisor

**Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est.
NIP.19491117 197612 1 001**

Second Advisor

**Siti Zullaikah, ST,MT,Ph.D.
NIP. 1978 07 16 2008 12 2002**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA 2018**

LEMBAR PENGESAHAN

"PEMBUATAN BIODIESEL DAN BAHAN KIMIA (ETIL LEVULINAT, ETIL FORMAT DAN DIETIL ETER) SECARA BERSAMA DENGAN METODE TRANSESTERIFIKASI IN SITU TANPA KATALIS DALAM CAMPURAN AIR-ETANOL SUBKRITIS"

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelar Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen
Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Oleh:

1. Ali Munawir Rohman (02211546000027)
2. Abdul Hakim (02211546000034)

1. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est. (Pembimbing I)
2. Siti Zullaikah, ST., MT., Ph.D. (Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M.Eng. (Penguji I)
4. Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc. Ph.D. (Penguji II)
5. Orchidea Rachmaniah, ST., MT. (Penguji III)



Surabaya, 17 Januari 2018

**PEMBUATAN BIODIESEL DAN BAHAN KIMIA (ETIL
LEVULINAT, ETIL FOMAT DAN DIETIL ETER)
SECARA BERSAMA DENGAN METODE
TRANSESTERIFIKASI IN SITU TANPA KATALIS
DALAM CAMPURAN AIR-ETANOL SUBKRITIS**

Nama / NRP : 1. Ali Munawir Rohman (02211546000027)
2. Abdul Hakim (02211546000034)
Departemen : Teknik Kimia FTI – ITS
Pembimbing : 1. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est
2. Siti Zullaikah, ST,MT,Ph.D.

ABSTRAK

Pada penelitian ini biodiesel dan bahan kimia (etil levulinat, etil format dan dietil eter) didapatkan dari dedak padi secara in-situ dalam campuran air-etanol subkritis dengan penambahan gas CO₂ sebagai gas penekan. Tujuan dari penelitian ini untuk mempelajari pengaruh waktu reaksi, suhu reaksi dan penggunaan pelarut n-hexane terhadap yield Fatty Acid Ethyl Ester (FAEE), Etil Levulinat (EL), Etil Format (EF) dan Dietil Eter (DEE). Waktu reaksi yang digunakan selama (1, 2, 3, 4 dan 5 jam) pada suhu 125°C dan n-hexane 40 mL didapatkan waktu reaksi terbaik selama 2 jam dengan yield FAEE, DEE, EL dan EF masing-masing sebesar 60,7792% ; 25,6390% ; 0% ; 0%. Pada pengaruh suhu reaksi (125,140,160 dan 200°C) dengan waktu reaksi selama 2 jam dan n-hexane 40 mL didapatkan suhu reaksi terbaik 160°C dengan yield FAEE, DEE, EL dan EF masing-masing sebesar 84,1744% ; 30,5755% ; 0% ; 0%. Sedangkan pada pengaruh ada/tidaknya pelarut n-hexane mempengaruhi yield FAEE yang didapatkan sebesar 57,5147% (Tanpa n-hexane) dan 60,7792% (Dengan n-hexane), terjadi peningkatan yield FAEE yang

didapatkan dengan penggunaan pelarut n-hexane, hal ini dikarenakan fungsi dari n-hexane sebagai pelarut untuk meningkatkan efisiensi ekstraksi dan konversi lipid pada dedak padi. Akan tetapi pelarut n-hexane tidak mempengaruhi yield DEE yang dihasilkan, karena pembentukan DEE terjadi karena reaksi dehidrasi etanol pada penggunaan etanol yang berlebih dan tidak melibatkan n-hexane pada pembentukan DEE

Kata Kunci: *dedak padi, transesterifikasi in-situ air-etanol subkritis, Biodiesel, etil levulinat, etil format dan dietil eter.*

**PRODUCTION OF BIODIESEL AND CHEMICALS
(ETHYL LEVULINATE, ETHYL FORMATE AND
DIETHYL ETHER) BETWEEN WITH
TRANSESTERIFICATION METHOD IN SITU WITHOUT
CATALYSTS IN SUBCRITICAL WATER-ETHANOL
MIXTURE**

Name / NRP : 1. Ali Munawir Rohman (02211546000027)
2. Abdul Hakim (02211546000034)
Department : Teknik Kimia FTI – ITS
Advisor : 1. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est
2. Siti Zullaikah, ST,MT,Ph.D.

ABSTRACT

In this study biodiesel and chemicals (ethyl levulinate, ethyl formate dan diethyl ether) was obtained from in-situ rice bran in mixture water-ethanol subcritical with the addition of CO₂ gas as a compressing gas. The purpose of this study was to study the effect of reaction time, reaction temperature and the use of n-hexane solvent to yield of Fatty Acid Ethyl Ester (FAEE), Ethyl Levulinate (EL), Ethyl Formate (EF) dan Diethyl Ether (DEE). The reaction time used during (1, 2, 3, 4 and 5 hours) at 125°C and n-hexane 40 mL obtained the best reaction time for 2 hours with yield of FAEE, DEE, EL and EF respectively 60,7792% ; 25.6390%; 0%; 0%. At effect of reaction temperature (125,140,160 and 200°C) with reaction time for 2 hours and n-hexane 40 mL obtained the best reaction temperature 160°C with yield FAEE, DEE, EL and EF respectively 84,1744%; 30,5755%; 0 %; 0%. While on the effect of presence / absence of n-hexane solvent affect the yield of FAEE obtained 57,5147% (Without n-hexane) and 60,7792% (With n-hexane), an increase of yield of FAEE

obtained with the use of n-hexane solvent , this is due to the function of n-hexane as a solvent to improve the efficiency of lipid extraction and conversion in rice bran. However, the n-hexane solvent does not affect the resulting DEE yield, since the formation of DEE occurs due to the dehydration reaction of ethanol in the excessive use of ethanol and does not involve n-hexane in DEE formation.

Keyword : rice bran, in-situ transesterifikasi subcritical water-ethanol mixture, Biodiesel, ethyl levulinate, ethyl formate and diethyl ether.

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRCT	iii
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	I-1
I.1 Latar Belakang	I-1
I.2 Rumusan Masalah	I-4
I.3 Tujuan Penelitian.....	I-4
I.4 Manfaat Penelitian.....	I-5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	II-1
II.1 Karbohidrat dan Lipida dalam Dedak Padi	II-2
II.2 Biodisel dari Minyak Dedak Padi	II-9
II.3 Air, Etanol dan CO ₂ Subkritis/Superkritis.....	II-13
II.4 Bahan-bahan kimia (Etil levulinat, Etil Format dan Dietil Eter).....	II-19
II.5 Hubungan pH dari CO ₂ -saturated Water pada pengaruh T dan P.....	II-26
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	III-1
III.1 Bahan Baku Penelitian.....	III-1
III.2 Proses Ekstraksi Minyak Dedak Padi (CRBO)...	III-1
III.3 Proses Pembuatan Biodiesel (FAEE) Maksimum Acid Ethanolysis)	III-2
III.4 Proses Pembuatan Biodiesel dan Bahan kimia ...	III-3
III.5 Prosedur Analisa.....	III-4
III.5.1 Analisa Asam Lemak Bebas/ FFA Minyak dedak padi	III-4
III.5.1 Analisa Kandungan Yield FAEE Maksimum.....	III-5
III.6 Diagram Alir Penelitian	III-7
III.6.1 Diagram Alir Ekstraksi Soxhlet.....	III-7

III.6.2 Diagram Alir Pembuatan Biodisel (Acid Ethanolysis).....	III-7
III.6.3 Diagram Alir Pembuatan Biodisel (FAEE). Etil Levulinat (EL), Etil Format (EF) dan Dietil Eter (DEE) dengan <i>Co-Solvent</i>	III-9
III.6.4 Diagram Alir Pembuatan Biodisel (FAEE). Etil Levulinat (EL), Etil Format (EF) dan Dietil Eter (DEE) tanpa <i>Co-Solvent</i>	III-10
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	IV-1
IV.1 Ekstraksi Minyak Dedak Padi dan Pembuatan Biodiesel Secara <i>Acid Ethanolysis</i>	IV-1
IV.2 Pembuatan Biodiesel Secara In Situ dan Tanpa Katalis dalam Campuran Air-Etanol Subkritris	IV-2
IV.2.1 Pengaruh Waktu Reaksi	IV-4
IV.2.2 Pengaruh Suhu Reaksi.....	IV-7
IV.2.3 Pengaruh Penggunaan <i>Co-Solvent</i> (N-Hexane).....	IV-9
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	V-1
V.1 Kesimpulan.....	V-1
V.2 Saran	
DAFTAR PUSTAKA.....	ii
APPENDIKS	

DAFTAR TABEL

Tabel II.1 Kandungan Dedak Padi	II-1
Tabel II.2 Monomer yang terbentuk dari hidrolisa karbohidrat dedak padi	II-5
Tabel II.3 Komposisi crude rice bran oil.....	II-8
Tabel II.4 Suhu dan tekanan kritis dari beberapa zat.....	II- 13
Tabel II.5 Beberapa karakteristik air superkritis dan air subkritis	II-15
Tabel II.6 Densitas kg/m ³ dengan variasi tekanan dan temperatur yang berbeda	II- 17
Tabel II.7 Sifat sifat fisika dan kimia Ethyl Levulinate.....	II-20
Tabel II.8 Sifat sifat fisika dan kimia Ethyl Formate	II-23
Tabel II.9 Perbandingan titik didih Di Etil Eter, butanol, dan hidrokarbon	II-24
Tabel II.10 Sifat sifat fisika dan kimia dietyl eter	II-24
Tabel II.11 pH untuk Sistem CO ₂ + H ₂ O pada Temperatur T dan Tekanan P.....	II-27
Tabel II.12 Parameter nilai untuk persamaan (2) dan (3).....	II-29

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1 Struktur selulosa.....	II-2
Gambar II.2 Struktur unit-unit penyusun hemiselulosa.....	II-3
Gambar II.3 Unit-unit penyusun lignin	II-4
Gambar II.4 Unit-unit penyusun β -glukan	II-5
Gambar II.5 a).Struktur D-Glukosa rantai lurus, b).struktur D-Glukosa berbentuk cincin.....	II-6
Gambar II.6 a). Struktur D-Fruktosa rantai lurus, b). Struktur D-Fruktosa bentuk cincin	II- 7
Gambar II.7 Struktur D-Mannosa bentuk cincin	II-7
Gambar II.8 Proses Transesterifikasi	II-10
Gambar II.9 Proses Esterifikasi.....	II-10
Gambar II.10 Titik kritis air dan fasenya dalam suhu dan tekanan yang berbeda	II-14
Gambar II.11 Titik kritis Ethanol dan fasenya dalam suhu dan tekanan yang berbeda.....	II-16
Gambar II.12 Diagram Fase air (A), Ethanol (B).....	II-18
Gambar II.13 Etil Levulinat	II-20
Gambar II.14 Reaksi Pembentukan Asam Levulinat	II-22
Gambar II.15 Reaksi Esterifikasi Etil Levulinat	II-22
Gambar II.16 Struktur Ethyl Formate.	II-23
Gambar II.17 Reaksi Esterifikasi Etil Format. Asam Format (1), Etanol (2), Etil Format (3), Air (4).....	II-23
Gambar III.1 Skema Reaktor <i>Hydrothermal</i>	III-4
Gambar III.2 Proses ekstraksi Minyak dedak padi (CRBO) dengan metode ekstraksi soxhlet.....	III-7
Gambar III.3 Proses pembuatan <i>biodiesel</i> (<i>Acid Ethanolysis</i>)	III-8
Gambar III.4 Proses pembuatan <i>biodiesel</i> (FAEE) dan bahan kimia (EL, EF dan DEE) tanpa katalis dengan air-etanol subkritis	III-9
Gambar III.5 Proses pembuatan <i>biodiesel</i> (FAEE) dan bahan kimia (EL, EF dan DEE) tanpa katalis dengan air-etanol subkritis	III-11

- Gambar IV.1 Pengaruh waktu reaksi terhadap kandungan FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/etano/n-hexane (10 g/40 mL/40 mL, T=1250C, T= 125oC, dan P= 80 barIV-6
- Gambar IV.2 Pengaruh waktu reaksi terhadap yield FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 m/40 mL), T= 1250C, dan P=80 barIV-6
- Gambar IV.3 Pengaruh suhu reaksi terhadap kandungan FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 m/40 mL), T = 1250C, dan P=80 barIV-8
- Gambar IV.4 Pengaruh suhu reaksi terhadap yield FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 m/40 mL), T= 1250C, dan P=80 bar.IV-8
- Gambar IV.5 Pengaruh co-solvent N-Hexane terhadap kandungan FAEE dan DEE Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 m/40 mL), T = 1250C, dan P=80 barIV-10
- Gambar IV.6 Pengaruh co-solvent N-Hexane terhadap yield FAEE dan DEE Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 m/40 mL), T= 1250C, dan P=80 barIV-10

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Sumber energi alternatif ramah lingkungan seperti biodiesel diperlukan untuk mengurangi pemanasan global dan ketergantungan akan sumber energi yang berasal dari minyak bumi. Hal ini disebabkan konsumsi energi khususnya bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia cenderung meningkat setiap tahunnya. Konsumsi BBM pada tahun 2010 adalah 30 juta liter meningkat menjadi 48 juta liter pada tahun 2016 (kenaikan 60% selama 6 tahun) (BPH Migas, 2017). Dengan cadangan BBM yang terbatas dan konsumsi BBM yang meningkat akan berpengaruh terhadap meningkatnya impor dan subsidi untuk memenuhi kebutuhan energi nasional. Selain itu BBM bersifat tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu perlu dicari sumber-sumber bahan bakar alternatif yang bersifat terbarukan (*renewable*) dan ramah lingkungan.

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan, tidak mempunyai efek terhadap kesehatan, dapat digunakan sebagai bahan bakar kendaraan bermotor, dan dapat menurunkan emisi bila dibandingkan dengan minyak diesel. Akan tetapi, biaya produksi biodiesel yang mahal masih menjadi kendala utama untuk komersialisasi produk. Hal ini dikarenakan biaya bahan baku (minyak dan lemak) menyumbang 75-80% dari total biaya produksi (Knothe dan Razon, 2017). Oleh karena itu penggunaan dedak padi sebagai bahan baku pembuatan biodiesel sangat disarankan. Hal ini dikarenakan dedak padi mengandung lemak 15-19,7% (Juliano, 1985). Selain itu dedak padi tidak mahal, bukan bahan pangan dan ketersediaannya cukup melimpah di Indonesia (Zullaikah dkk., 2005). Produksi padi di Indonesia pada tahun 2016 mencapai 79,17 juta ton (BPS, 2017) atau setara dengan 6,33-7,92 juta ton dedak padi. Hal ini dikarenakan kandungan dedak mencapai 8-10% dari gabah padi kering (Juliano, 1985). Selain

mengandung lemak, dedak padi mengandung karbohidrat (34-62%), protein (11,3-14,9%) dan mineral (2,03-4,8%) (Juliano, 1985). Komposisi asam lemak dalam minyak dedak padi terdiri dari asam palmitat (12-18%), asam oleat (40-50%), dan asam linoleat (30-35%) yang meliputi 90 persen dari total asam lemak di dalam minyak dedak padi. Sedangkan karbohidrat (34-62%) terdiri dari selulosa (9-12,8%), hemiselulosa (8,7-11,4%), lignin (18%), pati (5-15%) dan β -glukan (1%) (Lu dan Luh 1991). Banyaknya senyawa-senyawa yang bermanfaat di dalamnya menjadikan dedak padi menjadi pilihan utama biomassa untuk dikembangkan dan dimanfaatkan lebih lanjut.

Pemanfaatan dedak padi sebagai bahan baku pembuatan biodiesel telah lama dikembangkan. Metode konvensional dua tahap yaitu ekstraksi minyak dan dilanjutkan dengan reaksi merupakan metode yang kurang efisien, membutuhkan waktu yang lama dan tidak ramah lingkungan. Metode in situ diperkenalkan sebagai penyederhanaan dalam pembuatan biodiesel, dimana ekstraksi minyak dan reaksi terjadi secara simultan (Yucel dan Turkey, 2003, Yustianingsih dkk., 2009). Yield FAME sebesar 97% bisa dicapai pada kondisi optimum proses in situ menggunakan katalis asam pada suhu 60°C (Gunawan dkk., 2010). Produksi biodiesel dari dedak padi secara in situ dalam air dan methanol subkritis tidak hanya menghasilkan biodiesel tetapi juga gula sederhana seperti glukosa (Zullaikah dkk., 2017).

Karbohidrat dalam dedak padi pada kondisi asam dan suhu tinggi (> 100°C) akan terhidrolisa menjadi gula sederhana. Gula sederhana seperti glucose, mannose dan fructose akan terdehidrasi pada kondisi asam dan suhu tinggi menjadi hydroxymethylfuraldehyde (HMF) yang merupakan senyawa intermediate, dan terhidrasi lanjut menjadi asam levulinat dan asam format ataupun furfural (Chang dkk., 2006, Kim dkk., 2017). Asam levulinat dan asam format akan teresterifikasi menjadi etil levulinat (EL) dan etil format (EF) pada kondisi asam dan suhu tinggi. EL, EF dan DEE dengan yield masing-masing

sebesar 23,1%, 10,3% dan 52,1% berhasil diproduksi pada proses pembuatan biodiesel (yield FAEE= 96%) secara in situ dari microalgae (0.3 g) dalam air (0.55 g), ethanol (1 mL) dan chloroform (2 mL) pada suhu 125°C selama 2 jam menggunakan katalis asam sulfat (0,3 mL) (Hanjin dkk., 2015). Hal ini dikarenakan mikroalga juga mengandung karbohidrat (selulose) yang akan terhidrolisa menjadi gula sederhana (glucose) pada kondisi asam dan suhu tinggi. Selanjutnya gula sederhana (glucose) terdehidrasi menjadi HMF, dan HMF terhidrasi menjadi asam levulinat dan asam format. Asam levulinat dan asam format akan teresterifikasi menjadi EL dan EF. Sedangkan dehidrasi ethanol pada kondisi asam pada suhu sekitar 160 °C akan menghasilkan DEE (Varisli dkk., 2007).

Pada penelitian sebelumnya (Zullaikah dkk., 2017), telah berhasil memproduksi biodiesel dan gula sederhana tanpa penambahan katalis secara in situ dalam air dan methanol subkritis. Tingginya laju reaksi esterifikasi dan adanya gula sederhana karena hidrolisa karbohidrat, membuktikan bahwa penambahan gas penekan CO₂ juga mampu mengasamkan media. Pada kondisi subkritis, air akan terionisasi menjadi H⁺ dan OH⁻, selain itu adanya CO₂ dalam air subkritis akan bereaksi membentuk H⁺ dan HCO₃⁻ yang selanjutnya akan terdisosiasi lanjut menjadi H⁺ dan CO₃²⁻.

EL, EF dan DEE merupakan bahan kimia yang mempunyai banyak kegunaan. EL memiliki sifat yang mirip dengan biodiesel dan penambahan EL ke dalam biodiesel dapat memperbaiki sifat suhu rendah dari biodiesel (Demirbas, 2011; Joshi dkk., 2011). Sedangkan EF telah banyak dimanfaatkan sebagai zat fumigant yang dapat digunakan untuk membunuh serangga pada penyimpanan biji-bijian atau buah (Ren and Mahon, 2006). DEE dapat dicampur dengan minyak diesel untuk memperbaiki sifat bahan bakar yang lebih baik karena DEE memiliki nilai cetane yang tinggi (lebih dari 125) dan kelarutan yang tinggi pula dalam bahan bakar diesel (Bailey dkk., 1997; Joshi dkk., 2007). Selain itu, penambahan DEE dalam minyak

diesel dapat mengurangi emisi NO_x dan asap (Mahalakshmi dan Anand, 2007). Oleh karena itu memproduksi biodiesel dengan produk samping bahan kimia (EF, EL dan DEE) secara bersamaan dapat menurunkan biaya produksi biodiesel dan memperbaiki kualitas biodiesel sehingga diharapkan dapat meningkatkan daya saing sistem produksi biodiesel dari dedak padi.

I.2 Perumusan Masalah

Produksi biodiesel secara in situ dari dedak padi dalam air dan alkohol subkritis tanpa katalis dipengaruhi oleh perbandingan rasio antara dedak, air dan alkohol, suhu, waktu dan tekanan reaksi (Zullaikah et al., 2017). Selain itu ada tidaknya co-solvent seperti chloroform/n-hexane dan pengadukan juga akan mempengaruhi kemurnian dan yield dari biodiesel yang dihasilkan. Demikian juga terhadap produk-produk lainnya yang dihasilkan (EF, EL dan DEE) (Hanjin dkk., 2015). pH larutan sangat dipengaruhi oleh banyaknya CO₂ yang terlarut dalam air, dan hal ini sangat dipengaruhi oleh suhu dan tekanan operasi. Sehingga pada penelitian digunakan tekanan operasi tinggi (80 bar) pada berbagai suhu (125 – 200°C) untuk meningkatkan pH larutan. Selain itu waktu reaksi juga mempunyai pengaruh yang signifikan dalam meningkatkan kemurnian dan yield dari biodiesel dan produk-produk lainnya yang dihasilkan. Untuk meningkatkan produk yang dihasilkan perlu ditambahkan co-solvent (n-hexane) dan pengadukan (400 rpm).

I.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mempelajari pengaruh waktu reaksi ($t = 1, 2, 3, 4$, dan 5 jam) pada $T = 125^{\circ}\text{C}$ dan $P = 80$ bar terhadap yield FAEE, EL, EF dan DEE yang dihasilkan.
2. Mempelajari pengaruh suhu reaksi ($T = 125, 140, 160, 200^{\circ}\text{C}$) dengan waktu reaksi $t = 2$ jam dan $P = 80$ bar terhadap yield FAEE, EL, EF dan DEE yang dihasilkan.

3. Mempelajari ada tidaknya pengaruh co-solvent (n-hexane= 40 mL) pada $T = 125^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ jam dan $P = 80$ bar terhadap yield FAEE, EL, EF dan DEE yang dihasilkan.

I.4 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjadi alternatif pengembangan bahan bakar biodiesel dan pemanfaatan produk samping bahan kimia (etil levulinat, etil format dan dietil eter) dengan penggunaan bahan baku dari produk samping penggilingan padi yaitu dedak padi sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomi dedak padi dan mengurangi biaya produksi pembuatan biodiesel.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Karbohidrat dan Lipida dalam Dedak Padi

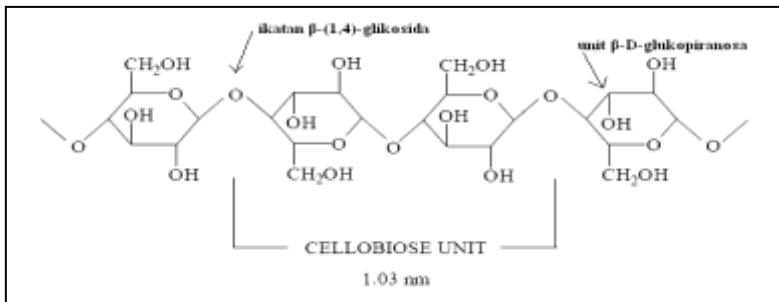
Dedak padi merupakan produk samping dari proses penggilingan gabah (padi) menjadi beras. Kadungan karbohidrat yang ada pada dedak padi itu sendiri meliputi selulosa, hemiselulosa, pati dan β -glukan (Lu dan Luh 1991). Komponen-komponen yang ada dalam dedak padi dapat dilihat pada **Tabel II.1**

Tabel II.1 Kandungan Dedak Padi^a

Komponen	Jumlah (%)
Karbohidrat	34-62
• Selulosa	9-12,8 % dari total karbohidrat
• Hemiselulosa	8.7-11,4 % dari total karbohidrat
• Lignin	18 % dari total karbohidrat
• Pati	5-15 % dari total karbohidrat
• β -glukan	1 % dari total karbohidrat
Lipida	15-19,7
Protein	11,3-62
Mineral	2,03-4,8
Kandungan Air	14
Kadar abu	6,6-9,9
Serat kasar	7-11,4

^aJuliano, 1985

Selulosa merupakan *homopolisakarida* yang tersusun atas unit-unit β -D-glukopiranososa yang terikat satu sama lain dengan ikatan-ikatan β -(1,4)-glikosida, yang ditunjukkan oleh **Gambar II.1**

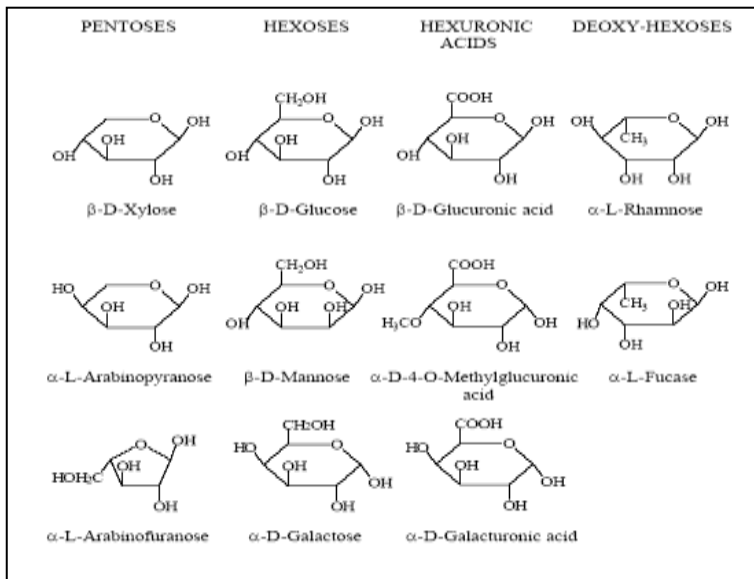


Gambar II.1 Struktur selulosa (Ibrahim, 1998).

Selulosa adalah senyawa organik yang paling melimpah di alam dan mudah diperbarui. Pemanfaatan selulosa telah dilakukan di berbagai bidang, diantaranya untuk produksi kertas, fiber, dan senyawa kimia turunannya untuk industri plastik, film fotografi, rayon, dan lainnya. Produk hidrolisis selulosa yaitu gula (glukosa) juga merupakan senyawa yang vital dalam industri bioproses (fuadi dkk, 2015)

Ikatan β -1,4 glikosida pada serat selulosa dapat dipecah menjadi monomer glukosa dengan cara hidrolisis asam atau enzimatis. Hidrolisis sempurna selulosa akan menghasilkan monomer selulosa yaitu glukosa, sedangkan hidrolisis tidak sempurna akan menghasilkan disakarida dari selulosa yaitu selobiosa (Fan dkk, 1982).

Hemiselulosa termasuk dalam kelompok polisakarida heterogen yang dibentuk melalui jalan biosintesis yang berbeda dari selulosa. Hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen-komponen monomer hemiselulosa terdiri dari *D-glukosa*, *D-manosa*, *D-galaktosa*, *D-xilosa*, *L-arabinosa* (Palonen, 2004; Sjöström, 1998). Hemiselulosa mempunyai rantai polimer yang pendek dan tak berbentuk, oleh karena itu sebagian besar dapat larut dalam air. Rantai utama dari hemiselulosa dapat berupa *homopolimer* (umumnya terdiri dari satu jenis gula yang berulang) atau juga berupa *heteropolimer* (campurannya beberapa jenis gula) (Ibrahim, 1998). Struktur penyusun hemiselulosa ditunjukkan oleh **Gambar II.2**

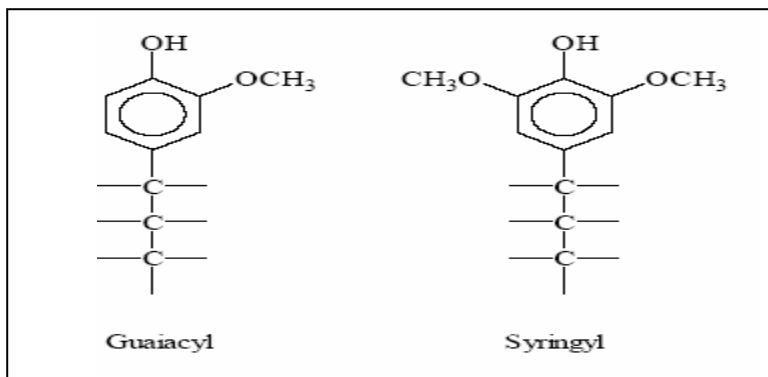


Gambar II.2 Struktur unit-unit penyusun hemiselulosa (Ibrahim, 1998)

Lignin adalah bagian utama dari dinding sel tanaman yang merupakan polimer terbanyak setelah selulosa. Tidak seperti selulosa dan hemiselulosa, meskipun tersusun atas karbon, hydrogen dan oksigen, lignin bukanlah karbohidrat. Lignin adalah heteropolimer yang kompleks dengan berat molekul tinggi. Lignin tersusun dari tiga jenis unit fenilpropana yang berbeda yaitu p-kumaril, koniferil, dan sinapil alkohol (Girisuta dan Heeres, 2007)

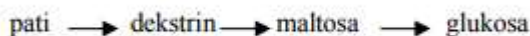
Struktur molekul lignin sangat berbeda bila dibandingkan polisakarida karena terdiri atas sistem aromatik yang tersusun atas unit-unit fenilpropana: unit *guaiacyl* (G) dari prekursor *trans*-koniferil alkohol, unit *syringyl* (S) dari prekursor *trans*-sinapil alkohol, dan p-hidroksipenil (H) dari prekursor

trans-p-koumaril alkohol (Palonen, 2004), seperti digambarkan dalam **Gambar II.3**. Unit-unit fenilpropana ini kemudian berikatan dengan struktur-struktur minor sehingga membentuk suatu jaringan polimer yang dikenal dengan nama lignin.



Gambar II.3 Unit-unit penyusun lignin (Ibrahim, 1998)

Pati merupakan *poly-D-Glucose* yang dapat dihidrolisa menjadi *glucose*. Tahapan hidrolisa pati menjadi glukosa tampak sebagai berikut:

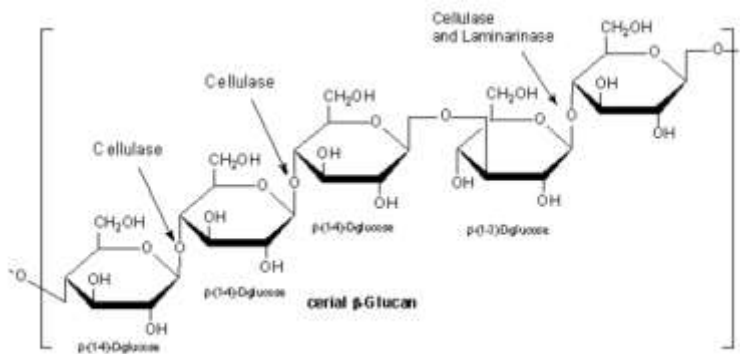


Molekul pati mula-mula pecah menjadi unit-unit rangkaian glukosa yang lebih pendek yang disebut dekstrin. Dekstrin ini dipecah lebih lanjut menjadi maltosa (2 unit glukosa) dan akhirnya maltosa pecah menjadi glukosa (luluk, 2010).

Proses hidrolisis pati menjadi sirup glukosa dapat menggunakan katalis enzim, asam atau gabungan keduanya. Hidrolisis secara enzimatik memiliki perbedaan mendasar dengan hidrolisis secara asam. Hidrolisis secara asam memutus rantai pati secara acak, sedangkan hidrolisis secara enzimatik memutus rantai pati secara spesifik pada percabangan tertentu. Hidrolisis secara enzimatik lebih menguntungkan dibandingkan hidrolisis asam, karena prosesnya lebih spesifik, kondisi prosesnya dapat

dikontrol, biaya pemurnian lebih murah, dan kerusakan warna dapat diminimalkan (Virlandi dan feby, 2008).

Beta glukon (β -glukan) adalah polisakarida yang disusun dari monomer glukosa yang dihubungkan oleh ikatan β -(1,3) dan β -(1,6)-glukosida. Polimer β -glukan memiliki kemampuan untuk membentuk gel sehingga digunakan dalam industri pangan. β -glukan berbentuk butiran kristal seperti pati, bersifat tidak larut dalam air, tetapi mudah dilarutkan dalam larutan alkali, dan dapat membentuk gel jika dipanaskan pada suhu di atas 540°C (Suphantharika dkk., 2003). Struktur penyusun β -glukan ditunjukkan oleh **Gambar II.4**



Gambar II.4 Unit-unit penyusun β -glukan (ruben dkk, 2013)

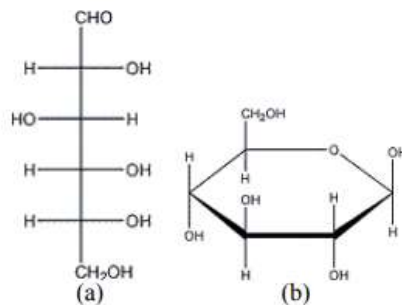
Dari penjelasan diatas dapat disimpulkan bahwa monomer yang terbentuk dari hidrolisis polisakarida selulosa, hemiselulosa, lignin, pati dan β -glukan dapat dilihat pada **Tabel II.2**

Tabel II.2. Monomer yang terbentuk dari hidrolisa karbohidrat dedak padi

Polimer	Monomer
Selulosa	Glukosa
Hemiselulosa	<ul style="list-style-type: none"> • D-glukosa • D-manosa

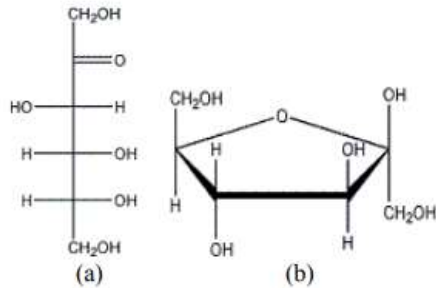
	<ul style="list-style-type: none"> • D-galaktosa • D-xilosa • L-arabinosa
Lignin	Tidak terbentuk
Pati	Glukosa
β -glukan	Glukosa

D-glukosa adalah salah satu monosakarida sederhana yang mempunyai rumus molekul $C_6H_{12}O_6$. Nama lain dari glukosa antara lain dekstrosa, D-glukosa, atau gula buah karena glukosa banyak terdapat pada buah buahan. Struktur glukosa dapat dilihat pada **Gambar II.2**



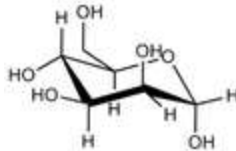
Gambar II.5 a).Struktur D-glukosa rantai lurus, b).struktur D-glukosa berbentuk cincin

D-fruktosa merupakan monosakarida terdiri atas 6 atom C (hexosa) dan zat ini tidak dapat lagi dihidrolisis oleh larutan asam dalam air menjadi karbohidrat yang lebih sederhana. Fruktosa didapat dari proses isomerasi glukosa yang didapat dari proses hidrolisis pati dan hemiselulosa. Untuk struktur glukosa dapat ditampilkan pada **Gambar II.6**



Gambar II.6. a). Struktur D-fruktosa rantai lurus, b).Struktur D-fruktosa bentuk cincin

Mannosa adalah monomer glukosa dengan gugus heksosa . Manosa merupakan gula sederhana yang berasal dari manan. Manan merupakan senyawa hemiselulosa yang terdapat di alam dan merupakan polisakarida kedua yang sangat melimpah setelah selulosa. Mannosa bisa dibentuk dengan menghidrolisis manan. Untuk struktur mannosa dapat ditampilkan pada **Gambar II.7**



Gambar II.7. Struktur D-mannose bentuk cincin

Hasil hidrolisis karbohidrat dari dedak padi yang berupa *D-glucose*, *D-mannose* dan *D-fructose* dapat diproses lanjut menjadi senyawa *hydroxymethylfuraldehyde* (HMF) dengan proses dehidrasi pada kondisi asam. HMF merupakan senyawa *intermediate*, yang dapat di rehidrasi menjadi asam levulinat dan asam format pada kondisi asam dan suhu tinggi (Chang dkk., 2012, Kim dkk., 2017).

Selain mengandung karbohidrat yang dapat diproses menjadi HMF, dedak padi juga mengandung lemak, senyawa-senyawa biologis aktif yang bersifat antioksidan seperti: hydrocarbon, tocopherol, tocotrienol, sterol. Senyawa-senyawa yang ada dalam minyak dedak padi dapat dilihat pada **Tabel II.3**. Dari data Tabel tersebut hanya *neutral oils* (*triglycerides*,

diglycerides, monoglycerides and free fatty acids) yang nantinya dapat dikonversi menjadi biodisel.

Tabel II.3 Komposisi *crude rice bran oil*^a

Komponen	Komposisi (%)	Komponen	Komposisi (%)
I. <i>Saponifiable lipids</i>	90-96	I. <i>Unsaponifiable lipids</i>	4,2
1. Neutral Lipid	80-85		1,8
• Triglycerides	66-77	• 4-Desmethyl sterol	0,4
• Driglycerides	2,4-3,6		1,2
• Monoglycerides	4,7-6,2	• 4-Monomethyl sterol	0,8
• Free faty acids	2-4		0,04
• Waxes	3-4		0,07
2. polar lipids	5,4-6,7	• 4-4 Demethyl sterol	
• Glycolipids	3.6-4.8	• hydrocarbon	
• Phospholipids		• Tocopherol	
		• Tocotrienols	

^aJu dan Vali, 2005

Lipid adalah sekelompok senyawa non heterogen yang meliputi asam lemak dan turunannya. Sifat umum lipid ada yang larut dalam air dan ada yang larut dalam pelarut non polar (Ganong, 2008). Berdasarkan hasil hidrolisisnya lipid digolongkan menjadi lipid sederhana (*neutral lipid*), lipid majemuk (*polor lipids*) dan sterol (budianti a, 2008).

Menurut Ju dan Vali (2005) lipid sederhana (*neutral lipid*) yang tergantung didalam dedak padi terdiri *Triglycerides*, *Driglycerides*, *Monoglycerides*, *Free faty acids* dan *waxes*. Kemudian menurut Edi Saadudin dkk (2011) *Triglycerides* yang ada pada lipid netral dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku biodiesel. Sementara itu untuk kandungan *Driglycerides*, *Monoglycerides* juga dapat dikonversikan menjadi biodisel karena pada saat triglyserida (TG) direaksikan dengan alkohol akan terjadi reaksi berantai (Transesterifikasi). Pertama, triglyserida (TG) direduksi menjadi diglyserida (DG),

selanjutnya diglyserida direduksi menjadi monoglyserida (MG) yang akhirnya membentuk fatty acid methyl ester (FAME) (Orchidea,2005)

Asam lemak yang terdapat pada dedek padi relatif rendah karena hanya sebesar 2-4%. Akan tetapi dengan waktu penyimpanan yang cukup lama, kandungan asam lemak bebas dapat meningkat lebih dari 60%. Peningkatan asam lemak bebas secara cepat terjadi karena adanya enzim lipase yang aktif dalam dedak padi setelah proses penggilingan padi (Lakkakula, dkk. 2004). Asam lemak bebas tersebut dapat dikonversi menjadi biodiesel (metil ester) dengan esterifikasi menggunakan alkohol. (Maharani dkk ,2010)

Waxes pada dedak padi sebesar 3-4% dari total lipid. Waxes merupakan salah produk penting dari dedak padi. Seperti wax yang lain, waxes memiliki aplikasi potensial di industri kosmetik, farmasi, makanan, polimer dan kulit (Ito M, 2008)

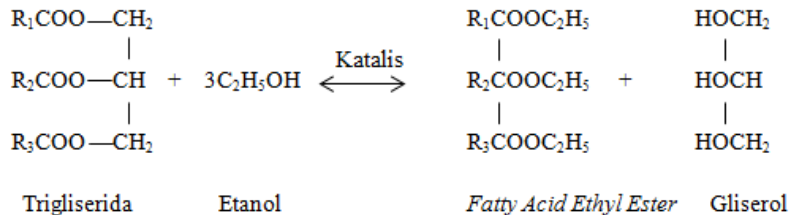
II.2 Biodiesel dari Minyak Dedak Padi

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono alkyl ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar mesin diesel dan terbuat dari sumber diperbaharui seperti minyak nabati atau lemak hewani. Biodiesel memiliki kelebihan dibandingkan dengan petroleum diesel antara lain kandungan energi yang hampir sama dengan kandungan energi petroleum diesel (sekitar 80% dari petroleum diesel), penggunaan biodiesel dapat memperpanjang usia mesin diesel karena memberikan lubrikasi lebih daripada bahan bakar petroleum, bilangan setana yang lebih tinggi daripada petroleum diesel dan masih banyak yang lain (Ni Luh, 2015).

Pada prinsipnya, proses pembuatan biodiesel sangat sederhana. Biodiesel dihasilkan melalui proses yang disebut reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan bantuan katalis asam atau reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol dengan bantuan katalis basa (Freedmen dkk., 1984). Mekanisme

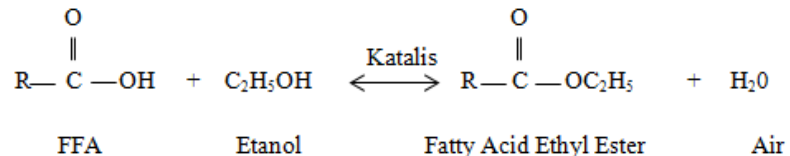
esterifikasi dapat dilihat pada **Gambar II.8** dan untuk proses transesterifikasi dapat dilihat pada **Gambar II.9**

Reaksi Transesterifikasi :



Gambar II.8 Proses Esterifikasi (Maharani dkk ,2010)

Reaksi Esterifikasi :



Gambar II.9 Proses transesterifikasi (Maharani dkk ,2010)

Pembuatan biodiesel dari minyak tanaman memiliki kasus yang berbeda-beda sesuai dengan kandungan FFA. Pada kasus minyak tanaman dengan kandungan asam lemak bebas tinggi dilakukan dua jenis proses, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi, sedangkan untuk minyak tanaman yang kandungan asam lemak rendah dilakukan proses transesterifikasi. (Maharani dkk ,2010)

Esterifikasi adalah reaksi asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Esterifikasi biasanya dilakukan jika minyak yang direaksikan mengandung asam lemak bebas tinggi (FFA > 0,5%). Dengan esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat dikonversi menghasilkan ester (Freedmen dkk., 1984). Transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol dapat dilakukan menggunakan berbagai katalis dan di bawah kondisi yang bervariasi. Untuk transesterifikasi menggunakan katalis asam, masalah utamanya adalah reaksinya sangat lambat

(Freedmen dkk., 1984). Bahan baku (minyak atau lemak) harus dikeringkan (level kelembaban $<0,5\%$) dan bebas dari FFA ($<0,5\%$) untuk proses transesterifikasi menggunakan katalis basa, sebaliknya yield ester akan menjadi banyak berkurang jika reaktan tidak memenuhi persyaratan (Freedman dkk., 1984).

Salah satu metode pembuatan biodisel dengan FFA yang tinggi yakni dengan cara konvensional. Saat ini, yang paling umum sebagai proses produksi biodiesel adalah transesterifikasi dengan katalis alkali, dimana asam lemak metil ester (FAME) diperoleh dengan mereaksikan trigliserida dengan metanol, dengan adanya basa kuat digunakan sebagai katalis. Reaksi itu menghasilkan gliserol sebagai produk sampingan. (Santos dkk, 2010). Tetapi proses dengan katalis alkali membutuhkan bahan baku yang mengandung sedikit asam lemak bebas (tidak lebih dari 1%) (Berrios, 2007). Jika kadar bahan baku FFA tinggi, akan menghasilkan sabun yang dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester setelah reaksi yang dilakukan serta menghasilkan emulsi saat mencuci dengan air dan terjadi kerugian yang signifikan dan kualitas produk FAME yang rendah. Selain itu, proses ini memakan waktu dan pemisahan produk dan katalis yang rumit, sehingga konsumsi energi dan biaya produksi yang tinggi. Enzim dapat digunakan sebagai katalis alternatif, namun kelemahan utama dari teknologi ini adalah mahalnya enzim. Dari permasalahan tersebut diperlukan cara yang lebih efisien dan ekonomis.

Proses in situ dikembangkan untuk menggantikan pembuatan biodisel secara konvensional. Pada penelitian in situ ada 2 macam proses yang digunakan, yaitu proses in situ 1 tahap dan proses in situ 2 tahap. Metode in situ 1 tahap dilakukan dengan metanol dan asam sulfat (1,5% vol.%) pada suhu rendah ($60-65^{\circ}\text{C}$) dilakukan oleh Özgül-Yücel dan Türkay (2012). Metode ini menunjukkan efisiensi proses esterifikasi FFA yang terkonversi menjadi FAME menghasilkan yield yang tinggi namun untuk transesterifikasi trigliserida (TG) yield FAME yang

didapatkan kecil. Sehingga TG yang tersisa di dalam minyak masih banyak.

Shiu dkk (2010) melakukan percobaan dengan metode in situ dua langkah dimana katalis asam digunakan pada langkah pertama kemudian diikuti dengan katalis basa pada langkah kedua. Pada percobaan ini ditemukan bahwa ekstraksi lipid dari dedak padi adalah proses lambat yang bisa memakan waktu 4-5 jam untuk mengekstraksi sebagian besar lipid dalam dedak padi menggunakan *Soxhlet* dengan n-heksana sebagai pelarut. Dari in situ 2 tahap ini ternyata masih terkendala waktu yang dibutuhkan cukup.

Metode in situ di bawah metanol superkritis pada suhu 300°C dan 30 MPa dengan CO₂ sebagai gas penekan telah dilakukan oleh Kasim et al. Namun, hasilnya sedikit mengecewakan karena total konversi yang didapatkan sebesar 51,3%. Eksperimen awal juga menunjukkan bahwa metanol superkritis menunjukkan bahwa suhu dan tekanan terlalu tinggi yang menyebabkan dedak padi menjadi hangus yang berujung pada ekstraksi minyak kurang maksimal. Karena itu, meski metode situ bisa berpotensi mengurangi biaya produksi biodiesel, masih banyak masalah yang harus dipecahkan (Zullaikah dkk,2017)

Metode lain untuk menghasilkan biodiesel secara in situ adalah dengan menggunakan air subkritis. Metode ini telah banyak digunakan untuk ekstraksi senyawa organik (hatta dkk 2008 ; pourali dkk, 2009) dan telah digunakan untuk memproduksi biodiesel di Indonesia dari alga (Y.A. Tsigie, 2012). Salah satu keuntungan dari metode ini adalah bisa dilakukan tanpa katalis asam atau basa. Selain itu, air subkritis juga mampu menghidrolisis karbohidrat kompleks menjadi gula sederhana (Zullaikah dkk,2017)

Dalam percobaan in situ air-etanol secara subkritis merupakan salah satu solusi untuk pembuatan Biodisel secara ekonomis dan ramah lingkungan. Karena metode ini tidak memerlukan katalis. Diharapkan metode ini dapat menghasilkan

biodiesel dari bahan baku yang murah, melimpah dan bukan bahan pangan untuk memenuhi kebutuhan bahan bakar terbarukan di masa depan (Zullaikah dkk,2017).

Dari percobaan yang dilakukan Zullaikah dkk (2017) in situ air-metanol secara subkritis didapatkan bahwa pada kondisi suhu 200⁰C, tekanan 4 MPa dengan gas penekan CO₂, 43,8% berat metanol pada waktu reaksi 3 jam didapatkan 100% minyak dedak padi dapat menghasilkan yield FAME 67,4%. Selain itu karbohidrat kompleks dalam dedak padi juga dapat dihidrolisis menjadi gula sederhana sekitar 1 g/L didapatkan pada suhu 180⁰C. Suhu yang lebih tinggi dan waktu reaksi yang lebih lama menyebabkan degradasi gula sedangkan konsentrasi metanol yang lebih tinggi menurunkan laju hidrolisis.

Oleh karena itu, perlakuan subkritis air-metanol pada dedak padi dapat menghasilkan biodiesel dan larutan gula yang dapat difermentasi menghasilkan etanol ataupun bahan kimia lain seperti Etil Levulinat (EL), Etil Format (EF)..

II.3 Air, Etanol dan CO₂ Subkritis/Super Kritis

II.3.1 Air Subkritis/SuperKritis

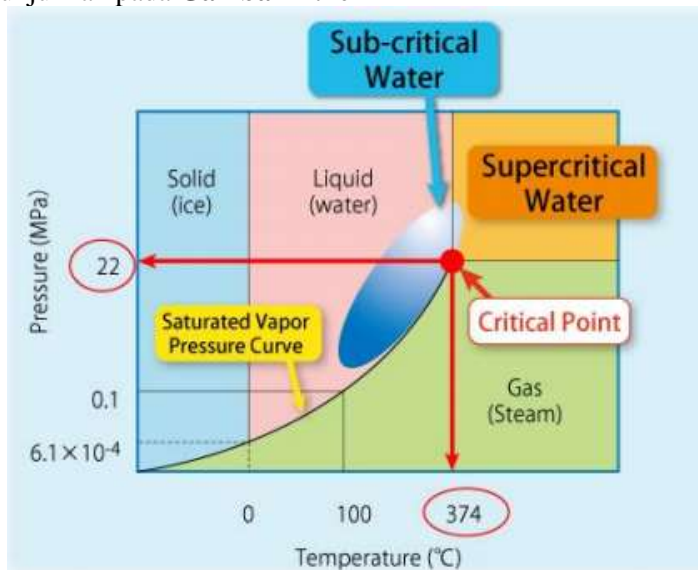
Titik di mana substansi memiliki fase yang berbeda disebut sebagai titik kritis, dan itu terjadi di bawah kondisi tertentu seperti suhu, tekanan atau keduanya. Karena sifat fisik dan kimia setiap substansi memiliki titik kritis yang berbeda. Ketika substansi mencapai sifat titik kritis dari fase cair dan gas berkumpul maka akan membuat satu fase fluida superkritis homogen. Tekanan kritis adalah sama dengan tekanan uap pada suhu kritis. Keadaan zat di bawah titik kritis diatas titik didih yang disebut sebagai "cairan subkritis", sedangkan di atas titik kritis ini disebut sebagai "fluida superkritis" (*Cengel, Y.A., Boles, M.A. 2002*). Beberapa suhu dan tekanan kritis air, etanol dan CO₂ 'yang tercantum dalam **Tabel II.4**

Tabel II.4 Suhu dan tekanan kritis dari air, etanol dan CO₂

Komponen	Temperatur Kritis (Tc) (°C)	Tekanan Kritis (Pc) (atm)
CO ₂	31,2	73
C ₂ H ₅ OH	241	62,18
H ₂ O	374	217,7

(Sumber: Cengel, Y. A., Boles, M.A. 2002)

Seperti diketahui, air dapat dalam bentuk fase padat, cair dan gas. Ini berarti bahwa sifat fisika kimia air seperti dielektrik konstan, kepadatan, tegangan permukaan, entalpi, dll dapat berubah tergantung pada suhu atau tekanan. Diagram fase untuk air subkritis/supercritis bersamaan dengan suhu dan tekanan yang ditunjukkan pada **Gambar II.10**



Gambar II.10 Fase air pada tekanan yang berbeda (Hendry, 2012)

Dari **Gambar II.10** menunjukkan bahwa jika air berada pada suhu diatas 374⁰C maka kondisi air tersebut berada pada fase superkritis dengan kondisi air menjadi uap/gas. Akan tetapi

jika air berada pada suhu antara 100⁰C-374⁰C air tersebut berada pada fase subkritis dengan kondisi air berupa liquid. Air subkritis digunakan supaya kondisi air tetap berwujud liquid meskipun suhu yang digunakan tinggi yakni antara 100⁰C-374⁰C. Hal ini bisa dilakukan dengan cara menaikkan tekanan pada air tersebut.

Subkritis dan superkritis air secara luas digunakan dalam berbagai aplikasi dari ekstraksi fluida superkritis, pengolahan hidrotermal pada degradasi limbah berbahaya. Keunikan dari cairan superkritis terutama timbul dari sifat gas dan cair mereka. Sifat subkritis dan superkritis air ditunjukkan pada **Tabel II.5**. Dengan demikian, air di kondisi subkritis dan superkritis menunjukkan karakteristik yang berbeda. Keduanya memiliki aplikasi khusus mereka sendiri tergantung pada produk yang diinginkan.

Tabel II.5 Beberapa karakteristik air superkritis dan air subkritis

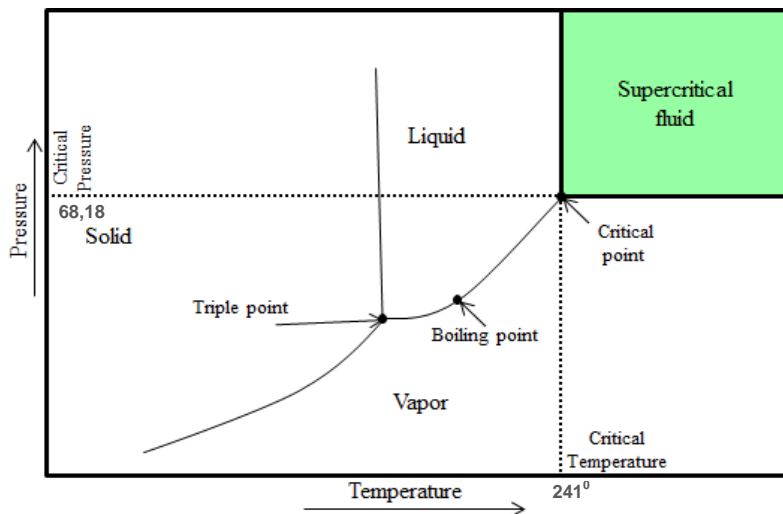
<i>State</i>	<i>Temperature</i>	<i>Pressure</i>	<i>Density</i>	<i>Dielectric constant</i>
<i>Supercritical water</i>	400	40	0,5	9,6
<i>Subcritical water</i>	280	40	0,8	25,2

Dari **Tabel II.6** dapat dijelaskan bahwa jika temperatur yang digunakan tinggi (superkritis) maka akan mengakibatkan *Dielectric constant* semakin kecil yang nantinya akan berakibat pada densitas air menjadi turun dari kondisi atmosfer sebesar 1 g/mL. Sehingga jika densitasnya kecil kelarutan air pada suatu bahan akan semakin kecil.

II.3.2 Etanol Subkritis/SuperKritis

Dalam pembuatan biodiesel secara konvensional, ethanol berperan sebagai reaktan dengan trigliserida. Akan tetapi reaksi hanya akan berjalan jika ditambahkan katalis dan membutuhkan ethanol yang banyak. Untuk menghindari hal tersebut maka digunakanlah ethanol dan air pada kondisi subkritis/superkritis.

Kondisi subkritis ini adalah kondisi pada saat berada pada suhu dan tekanan diatas titik didihnya (78°C) dan dibawah titik kritisnya (241°C), sehingga berada pada fase cair, sebagaimana terdapat pada **Gambar II.11**.



Gambar II.11 Titik kritis Ethanol dan fasenya dalam suhu dan tekanan yang berbeda

Metode etanol superkritis memiliki beberapa kekurangan yaitu dengan semakin tinggi etanol (superkritis) densitasnya akan semakin kecil. Semakin kecil densitas akan mengakibatkan kelarutan etanol dalam suatu bahan akan semakin kecil. Hal tersebut dibuktikan dengan percobaan yang dilakukan oleh Marcus (2017) yang akan ditampilkan pada **Tabel II.6**. Sehingga jika menginginkan kelarutan etanol dalam larutan tinggi bisa menggunakan kondisi etanol subkritis.

Tabel II.6 Densitas kg/m^3 dengan variasi tekanan dan temperatur yang berbeda

Tekanan (Mpa)	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)					
	523	548	573	598	623	648

10	-	270	241	208	-	-
15	-	436	337	262	210	182
20	-	492	420	357	304	259
25	587	524	466	428	364	321

Dari **Tabel II.7** juga terlihat bahwa dengan menaikkan tekanan etanol mengakibatkan densitas etanol semakin besar. Sehingga jika etanol berada pada superkritis dan etanol diinginkan kelarutannya tinggi maka tekanan etanol perlu dinaikkan supaya kelarutan densitas dari etanol tersebut semakin besar dan dapat menjadikan kelarutan etanol semakin tinggi pula.

Dari percobaan yang dilakukan Chiou dkk. (2012) melaporkan bahwa campuran air/etanol subkritis dapat lebih efektif untuk mengekstrak protein, karbohidrat pada dedak padi dari pada hanya menggunakan air subkritis saja ataupun etanol saja. Penambahan etanol meningkatkan efisiensi ekstraksi karena konstituen dengan perbedaan polaritas dari hasil ekstraksi yang diperoleh dengan etanol dan air (Durling et al., 2007; Richter et al., 1996). Keuntungan lain dari pemakaian etanol adalah harganya murah dan memiliki toksisitas rendah. Selain itu, dalam keadaan subkritis, tegangan permukaan dan viskositas air dan etanol menurun seiring dengan meningkatnya suhu. Penurunan tegangan permukaan memungkinkan lebih mudah larut dalam pelarut, sementara penurunan viskositas memungkinkan pelarut lebih mudah untuk mengekstrak minyak pada dedak padi (Kumar et al., 2010; Richter et al., 1996).

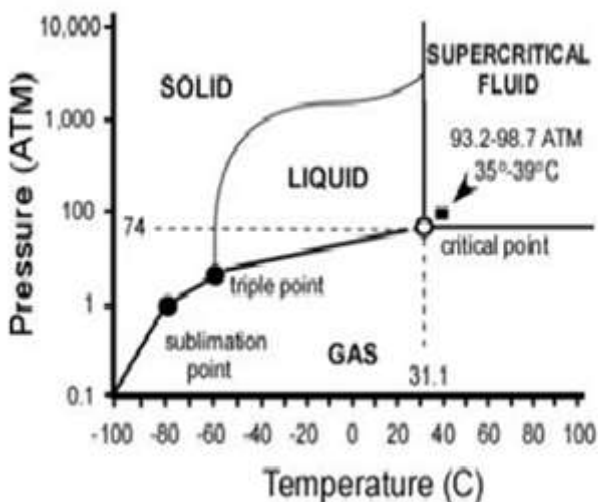
II.3. CO₂ subkritis/superkritis

Senyawa CO₂ memiliki sifat dapat larut di kebanyakan senyawa organik yang sering dimanfaatkan sebagai pelarut (*solvent*), maka salah satu pemanfaatan CO₂ yang bisa dilakukan adalah dengan menggunakan gas CO₂ tersebut sebagai pelarut. Namun, karena pada kondisi atmosfer, senyawa CO₂ berbentuk gas, maka pemanfaatan CO₂ sebagai pelarut harus dilakukan dengan cara penekanan atau pendinginan. Teknologi ekstraksi

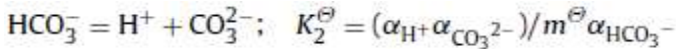
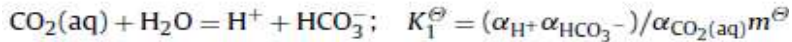
dengan menggunakan CO₂ yang telah banyak dilakukan adalah dengan menggunakan CO₂ tersebut dalam fasa superkritisnya (Ragaguci, 2012). Kemudian untuk diagram fase superkritis CO₂ bersamaan dengan suhu dan tekanan yang ditunjukkan pada **Gambar II.12**

Gambar II.12 Diagram Fase air (A), Ethanol (B)

Penggunaan CO₂ superkritis ternyata memiliki kelemahan utama dalam yakni penggunaan tekanan yang sangat besar, sehingga membutuhkan biaya yang mahal. Kemudian ada beberapa kelebihan CO₂ subkritis/superkritis yaitu kelarutan



senyawa esensial yang dapat diubah dengan cara mengubah tekanan CO₂ subkritis/superkritis. (Ragaguci, 2012). Selain ini dengan menggunakan CO₂ subkritis/superkritis bisa menggantikan katalis untuk proses pembuatan Biodisel. karena dengan penambahan CO₂ superkritis akan membuat suasa didalam reaktor menjadi asam. Berikut reaksi yang terjadi.



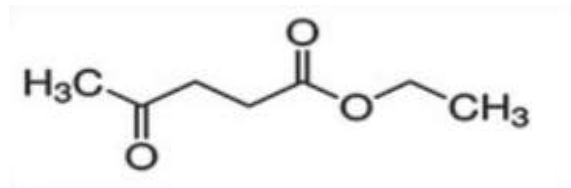
Selain menjadikan suasana reaksi menjadi asam Penambahan CO_2 superkritis mengakibatkan meningkatnya kelarutan alkohol dan minyak nabati pada reaksi suhu yang rendah. CO_2 juga dapat menurunkan titik kritis alkohol yang memungkinkan reaksi superkritis untuk dilakukan di bawah suhu yang lebih rendah menjadi 250°C - 280°C dan pada tekanan 15 – 20 Mpa (Simatupang,, 2013)

Penambahan gas tekanan serta mol ratio alkohol dan minyak merupakan parameter kunci untuk menurunkan waktu reaksi serta kemurnian yield yang didapatkan dalam proses etanol superkritis. Hasil hipotesa penambahan CO_2 selain menurunkan suhu operasi juga dapat menjadikan suasana operasi menjadi asam. Pada percobaan yang sebelumnya suhu optimum 200°C dan tekanan 40 bar. Akan tetapi pada suhu dan tekanan tersebut air dan etanol masih subkritis sedangkan CO_2 sudah superkritis. (Zullaikah dkk,2013)

II.4 Bahan-bahan kimia (Etil Levulinat, Etil Format dan Dietil Eter).

II.4.1 Etil Levulinat

Ethyl Levulinate atau *Ethyl 4-oxopentanoate* merupakan senyawa kimia dengan rumus $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Etil Levulinat merupakan hasil dari dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat yang kemudian diesterifikasi dengan menggunakan etanol menghasilkan etil levulinat dan air pada suhu 125°C (Hanjin dkk,2015). Untuk struktur *Ethyl Levulinate* dapat ditampilkan pada **Gambar II.13**



Gambar II.13. Etil Levulinat (Gabriel Morales ddk, 2014)

Dalam penggunaannya *Ethyl Levulinate* dapat digunakan sebagai zat aditif untuk bahan bakar biodiesel. Selain itu Etil Levulinat merupakan senyawa kimia serbaguna dan telah banyak digunakan dalam industri makanan, sebagai pelarut dan Plastik, Etil Levulinat bisa digunakan sebagai bahan tambahan untuk bahan bakar transportasi, yang mempunyai kinerja sangat bagus karena penambahan EL ke dalam bahan bakar dapat memperbaiki sifat suhu rendah dari biodiesel (Demirbas, 2011; Joshi et al., 2011). Etil Levulinat memiliki beberapa sifat-sifat fisika dan kimia sebagai berikut

Tabel II.7. Sifat sifat fisika dan kimia *Ethyl Levulinate* (Shalika Devi dkk,2013)

<i>Property</i>	<i>Ethyl Levulinate Value</i>
<i>Molecular Formula</i>	$C_7H_{12}O_3$
<i>Molecular Weight</i>	144,7
<i>Physical State</i>	<i>Liquid</i>
<i>Appearance</i>	<i>Colorless to pale yellow liquid</i>
<i>Solubility in water</i>	<i>Freely Soluble</i>
<i>Boiling Point</i>	93-95 °C (760 mm Hg)
<i>Density</i>	1,019 g/ml at 25 °C
<i>Flash Point</i>	92 °C
<i>Fire Point</i>	89 °C
<i>Cloud Point</i>	-5
<i>Pour Point</i>	-13

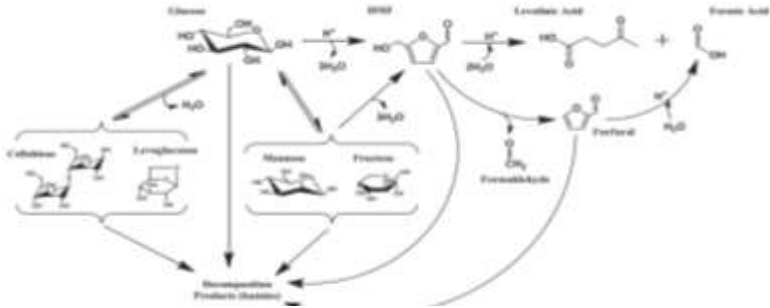
Dalam beberapa tahun terakhir, telah berkembang minat dalam sintesis ester levulinat termasuk metil, Etil, dan n-butil levulinat. Di antaranya, etil levulinat, diperoleh dengan esterifikasi asam levulinat. Dalam pembuatan Etil levulinat ada 3

cara yang bisa digunakan. Cara yang pertama yakni bahan yang digunakan berasal dari karbohidrat. Cara yang kedua berasal dari gula sederhana seperti glukosa, mannos, fruktosa, sellobiosa. Atapun cari yang terkahir yakni dengan cara estrifikasi langsung dari asam levulinat menjadi etil levulinat.

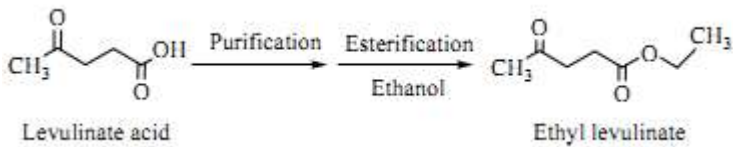
Cara yang pertama seperti penelitian yang dilakukan oleh Hanjin dkk, (2015) yakni Karbohidrat yang ada pada dedak padi terhidrolisi menjadi gula sederhana seperti *glucose*, *mannose* dan *fructose* dengan adanya air. Gula sederhana ini kemudian terdehidrasi pada kondisi asam dan suhu tinggi menjadi *hydroxymethylfuraldehyde* (HMF) yang merupakan senyawa *intermediate*, dan terrehidrasi lanjut menjadi asam levulinat ataupun furfural. Etil levulinat yang terbentuk akan bereaksi dengan etanol menjadi Etil Levulinat. Untuk proses terbentuk asam levulinat dari glukosa dapat dilihat pada **Gambar II.14**. Kemudian untuk reaksi esterifikasi asam levulinat menjadi asam format ditunjukkan pada **Gambar II.15**.

Kemudian cara yang kedua berbahan dasar gula sederhana seperti yang dilakukan oleh Xu dkk (2013) menggunakan bahan baku glukosa. Karena bahan yang digunakan sudah berasal dari gula sederhana maka pada proses ini tidak terjadi proses hidrolisa. Sehingga proses yang terjadi yakni terbentuknya *hydroxymethylfuraldehyde* (HMF) dari glukosa yang disebabkan karena terjadinya dehidrasi pada kondisi asam dan suhu tinggi. Senyawa tersebut akan terrehidrasi lanjut menjadi asam levulinat ataupun furfural. Etil levulinat yang terbentuk akan bereaksi dengan etanol menjadi Etil Levulinat

Kemudian cara yang terakhir yakni esterifikasi asam levulinat menjadi etil levulinat. Seperti cara yang dilakukan fernandes dkk (2012) yakni *Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts*.



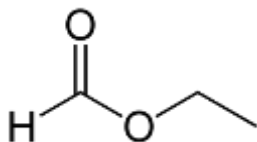
Gambar II. 14 Reaksi Pembentukan Asam Levulinat (weingarten, 2013).



Gambar II.15 Reaksi Esterifikasi Etil Levulinat

II.4.2 Etil Format

Ethyl Formate atau *Formic acid ethyl ester* merupakan senyawa kimia dengan rumus kimia $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Etil format merupakan hasil dari dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat dan asam format yang kemudian diesterifikasi dengan menggunakan etanol menghasilkan etil levulinat dan etil format (Hanjin dkk,2015). Struktur *Ethyl Formate* dapat ditampilkan pada **Gambar II.16**



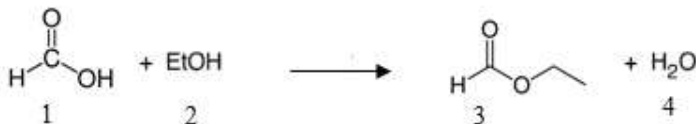
Gambar II.16. Struktur *Ethyl Formate* (Gabriel Morales ddk, 2014)

Etil format merupakan senyawa yang mudah menguap karena memiliki titik didih cukup rendah yakni 54,3°C. untuk sifat sifat fisika dan kimia sebagai berikut.

Tabel II.8. Sifat sifat fisika dan kimia *Ethyl Formate*

<i>Property</i>	<i>Ethyl Formate Value</i>
<i>Molecular Formula</i>	C ₃ H ₆ O ₂
<i>Molecular Weight</i>	74,08
<i>Appearance</i>	colourless to water-white
<i>Solubility in water</i>	soluble (13,6 g/100 mL)
<i>Boiling Point</i>	54,3 ⁰ C
<i>Vapour pressure</i>	-20 ⁰ C (closed cup)
<i>Fire Point</i>	at 20 ⁰ C: 25,9 kPa

Dalam pembuatan Etil Format mempunyai kesamaan pada pembuatan Etil Format. Mulai dari hidrolisis karbohidrat, pembentukan HMF ataupun dalam penggunaan katalis, air dan etanol. Karena berdasarkan percobaan yang Hanjin dkk, (2015), didapatkan bahwa setiap 1 mol Etil Levulinat yang terbentuk akan terbentuk Etil Format sebesar 1 mol. Sama hal nya percobaan yang dilakukan oleh weingarten (2013) setiap 1 mol asam levulinat akan terbentuk juga asam format sebanyak 1 mol. Untuk reaksi terbentuknya Etil Format di tunjukkan pada **Gambar II.17**

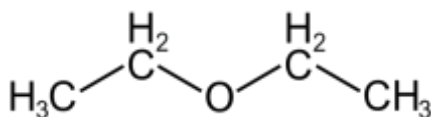


Gambar II.17 Reaksi Esterifikasi Etil Format. Asam Format (1), Etanol (2), Etil Format (3), Air (4)

Etil format dapat dimanfaatkan dalam berbagai industri, misalnya sebagai pelarut untuk nitroselulosa, dan sebagai bahan untuk pembuatan fumigant dan larvasida untuk tanaman tembakau, biji-bijian, dan buah-buahan yang dikeringkan .

II.4.3 Dietil Eter

DiEtil Eter atau *Ethyl ether-d10* mempunyai rumus bangun $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ (Fessenden, 1998). Untuk struktur *dietil eter* itu sendiri dapat ditampilkan pada **Gambar II.18**



Gambar II.18. Struktur *diethyl eter*

Eter adalah senyawa tak berwarna dengan berbau khas. Titik didihnya rendah dibanding alkohol dengan jumlah atom karbon yang sama (Fessenden, 1998). Hal ini seperti disajikan dalam **Tabel II.9**

Tabel 9. Perbandingan titik didih Di Etil Eter, butanol, dan hidrokarbon (Ullmann, 1987)

Nama	Rumus	Titik didih ($^{\circ}\text{C}$)
1-butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	178
dietil eter	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	34,6
Pentana	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$	36

DiEtil Eter merupakan salah satu dari eter komersial yang paling penting diantara eter yang lainnya. berikut Sifat-sifat fisik dietil eter (Ullmann, 1987)

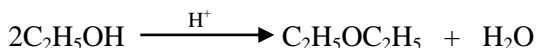
Tabel II.10. Sifat sifat fisika dan kimia dietil eter

Parameter	Nilai
Berat Molekul	74,08 g/gmol
Berat Jenis	0,71 g/mL
Titik Didih	34,6 $^{\circ}\text{C}$
Titik Beku	-116,3 $^{\circ}\text{C}$

Temperatur Kritis	194,7 °C
Tekanan Kritis	35,54 atm
Density (20 °C)	0,1754 g/cm
Specific Gravity (pada 25 °C)	0,708
Viskositas	1,3527 cp
Flash Point	-40 °C
Kelarutan dalam air (20 °C)	6,9 %
Tekanan Uap pada (18 °C)	400 mmHg
Batas eksplosi di udara	1,7% - 48%
Temperatur penyalaan sendiri	170 °C

kirk-Othmer,(1965) menjelaskan bahwa dietil eter dapat diproduksi dengan proses dehidrasi etanol pada fase uap dalam reaktor dengan katalis alumina. Namun kebanyakan industri memproduksi dietil eter dengan dehidrasi etanol menggunakan katalis asam sulfat pada suhu 125⁰C – 140⁰C (proses barbet).

Dehidrasi etanol terjadi pada saat penggunaan etanol berlebih saat proses esterifikasi. Untuk reaksinya reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Katalis H₂SO₄ dalam pembuatan Dietil Eter bisa digantikan dengan penggunaan air subkritis dengan penambahan gas penekan CO₂ superkritis. Gas tersebut dapat ditambahkan agar suasana menjadi asam untuk meningkatkan kelarutan alkohol dan minyak nabati pada reaksi suhu yang rendah.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan Widayat, dkk (2012) menyimpulkan bahwa konversi etanol meningkat dengan peningkatan temperatur pada rentang temperatur 120-240⁰C dimana konversi etanol terbesar 87,45% pada konsentrasi umpan etanol 95% dan temperatur 240⁰C. Model kinetika reaksi proses dehidrasi etanol menjadi DiEtil Eter dan etilen dengan katalis H-zeolit pada konsentrasi umpan etanol 85-95% dan rentang temperatur 140-240⁰C.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Varisli, dkk (2007) reaksi dehidrasi etanol telah dilakukan pada kisaran suhu 140-250⁰C dengan menggunakan tiga katalis asam berbeda, yaitu tungstophosphoricacid (TPA), silicotungsticacid (STA) dan molybdophosphoricacid (MPA). Dari penelitian tersebut didapatkan selain terbentuk DEE juga akan terbentuk produk lain yakni etilen. Pada saat kondisi operasi di bawah suhu 180⁰C akan terbentuk produk DEE akan tetapi jika suhu 250⁰C akan terbentuk produk etilen yang cukup tinggi yakni sebesar 0,75 dari yield yang didapatkan. sehingga untuk menjaga dehidrasi etanol tidak terbentuk menjadi etanol kondisi operasi dijaga dibawah suhu 180⁰C. Varisli juga memperlihatkan bahwa keberadaan uap air dapat menurunkan aktivitas dari katalis, sehingga untuk meningkatkan efektivitas reaksi, kadar air dalam etanol perlu dikurangi dengan metode adsorpsi.

Dalam industri dietil eter banyak digunakan sebagai bahan pelarut untuk melakukan reaksi-reaksi organik dan memisahkan senyawa organik dari sumber alamnya. Penggunaan sebagai pelarut diantaranya untuk pelarut minyak, lemak, getah, resin, mikroselolosa, parfum, alkaloid, dan sebagian kecil dipakai dalam industri butadiena. Di dalam dunia kedokteran dietil eter sangat di identikkan sebagai bahan anestesi (Ulmann, 1987).

II.5 Hubungan pH dari CO₂-saturated Water pada pengaruh T dan P.

Penelitian untuk system CO₂ + H₂O dipelajari didalam beberapa *variable* dengan range (308.8-423.2)K pada tekanan sampai 15.4 MPa. Hasil eksperimen disimpulkan dalam **Tabel II.11**. Beberapa literature yang didapatkan pada kondisi yang sama juga dibandingkan dengan data dari penelitian ini (Cheng Peng dkk, 2013)

Tabel II.11 pH untuk Sistem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ pada Temperatur T dan Tekanan P (Meyssami dkk, 1992)

pH of the ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) system at temperatures T and pressures p .

T/K	p/MPa	pH	p/bar
308.3	0.38	3.71	2.78
308.3	0.61	3.58	2.58
308.3	0.97	3.46	2.38
308.3	2.43	3.22	2.00
308.3	6.23	3.05	1.69
308.3	9.28	3.01	1.63
308.3	15.38	2.97	1.61
323.0	0.38	3.76	2.93
323.0	0.61	3.63	2.69
323.0	0.98	3.52	2.48
323.0	2.43	3.36	2.11
323.0	6.23	3.14	1.80
323.0	9.28	3.07	1.71
323.0	15.36	3.04	1.66
343.0	0.38	3.89	3.06
343.0	0.61	3.72	2.85
343.0	0.99	3.59	2.63
343.0	2.43	3.42	2.26
343.0	6.22	3.25	1.91
343.0	9.28	3.18	1.79
343.0	15.39	3.12	1.70
368.1	0.6	3.97	3.01
368.1	1.00	3.77	2.77
368.1	2.42	3.56	2.38
368.1	6.36	3.35	1.99
368.1	9.3	3.28	1.87
368.1	15.41	3.23	1.74
398.3	1.00	3.97	2.92
398.3	2.44	3.63	2.48
398.3	6.29	3.47	2.07
398.3	9.36	3.34	1.92
398.3	15.36	3.32	1.76
423.2	1.00	4.11	3.12
423.2	2.44	3.78	2.55
423.2	6.29	3.59	2.11
423.2	9.36	3.54	1.94
423.2	15.37	3.49	1.76

Dari data diatas bisa dilihat bahwa semakin besar tekanan yang ditambahkan akan menjadikan pH semakin asam. Perilaku ini mengikuti tren yang sama ditemukan untuk kelarutan CO_2 didalam air. Dapat diketahui bahwa pH dari system awal ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) berkurang dengan cepat dengan kenaikan tekanan tetapi lebih lambat pada tekanan tinggi (Meyssami dkk, 1992). Perbedaan yang lainnya menemukan bahwa $d(\text{pH})/dp$ menurun secara signifikan setelah mencapai tekanan 5 MPa dibandingkan dengan penurunan sedikit demi sedikit dari $d(\text{pH})/dp$ sampai tekanan mencapai 10 MPa (Cheng Peng dkk, 2013).

Toews dkk., (1995) dan Parton dkk., (2002) mendapatkan hasil pH diatas 10 MPa untuk system CO₂+H₂O. Pada range temperature diatas 343 K dan tekanan CO₂ meningkat dari 7.1 MPa sampai 20 MPa, pH menurun dari 2.83 ke 2.80 sebagai pengaruh kenaikan tekanan memusatkan pH dalam daerah subkritis pada temperature 295.15 K dengan kenaikan tekanan 0.95 ke 8 MPa, dimana pengurangan pH dari 2.78 ke 2.74 sebagai kenaikan tekanan dari 8 ke 10.3 MPa. Pada T=308, 324 dan 343 K dicapai kesimpulan yang sama. Dapat disimpulkan bahwa setelah mencapai 10 MPa, selanjutnya perubahan dalam pH tidak menentu. pH minimum yang didapatkan pada T=308, 323 dan 343 K adalah 2.97, 30.04 dan 3.12 secara berturut- turut.

Untuk praktik dan modeling diperlukan sebuah persamaan empiris untuk menjelaskan pengaruh pH terhadap temperature dan tekanan CO₂ dibawah kondisi saturasion. Dari gambar II.11 sangat jelas bahwa pada setiap temperature dapat di korelasikan sebagai fungsi linier dari fraksi mol CO₂ :

$$pH = A(px)+B \dots\dots\dots (1)$$

dimana, x adalah fraksi mol CO₂ didalam fasa liquid

$$px = -\log_{10}(x)$$

Agar supaya mendapatkan sebuah model yang empiris untuk *range temperature* tinggi sampai 200⁰C dan tekanan 80 Bar, parameter A dan B dalam persamaan (1) mewakili sebagai fungsi temperature sebagai berikut :

$$A = a_0 + a_1 \left(\frac{T}{T_0} \right) + a_2 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + a_3 \left(\frac{T}{T_0} \right)^3$$

$$B = b_0 + b_1 \left(\frac{T}{T_0} \right) + b_2 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + b_3 \left(\frac{T}{T_0} \right)^3,$$

Dimana T₀ = 300K yaitu suhu referensi. Untuk Parameter persamaan (2) dan (3) diketahui dalam **Tabel II.12**

Tabel II.12 Parameter nilai untuk persamaan (2) dan (3)

Parameter	Nilai	Parameter	Nilai
a_0	43,709	b_0	-94,841
a_1	-108,047	b_1	243,151
a_2	89,790	b_2	-202,786
a_3	-24,755	b_3	56,279

Kemudian untuk fraksi mol CO_2 yang terlarut pada fase liquid disajikan pada **Tabel II.13** yang didapat dari *Aspen Hysis*. Sehingga dengan menggunakan persamaan (1) didapatkan nilai pH untuk sistem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ yang ditampilkan pada **Tabel II.13**

Tabel II.13. Nilai pH yang didapatkan dari tekanan sama dengan temperatur berbeda (x = kelarutan CO_2 didalam fase liquid)*

Tekanan (Bar)	Temperatur (K)	x_{CO_2}	p_x	A	B	pH
80	398	0,029	1.537	0.598	2.238	3.159
80	413	0,030	1.522	0.548	2.411	3.245
80	433	0,331	1.508	0.380	2.879	3.453
80	453	0,036	1.438	0.058	3.711	3.795

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Bahan Baku Penelitian

Bahan baku dalam penelitian ini menggunakan dedak padi dari jenis padi lokal IR 64 (Banyuwangi, Indonesia). Dedak padi yang akan digunakan didalam penelitian ini disimpan pada temperatur 5-15 °C, untuk menghindari terjadinya reaksi hidrolisis. Hal ini dijelaskan oleh Zullaikah dkk (2005) bahwa dedak padi mentah yang dibiarkan pada suhu kamar selama 10-12 minggu dapat dipastikan 75-80% lemaknya berupa FFA.

Sebagai gas penekan, menggunakan CO₂, didapatkan dari PT Aneka Gas (Surabaya, Indonesia). *Analitical Grade* dari phenolphtealin (PP) *indicator* di dapatkan dari Cahaya Kimia (Surabaya, Indonesia) dan *Analitical Grade* NaOH didapatkan dari MERCK (Kenilwoth, NJ, USA). Sedangkan *Analitical Gade* Ethanol didapatkan dari SMART-LAB (Tangerang, Indonesia) dan *N-Hexane* didapatkan dari FULLTIME (Anhui, China). Standard dari *Ethyl Levulinate*, *Ethyl Formate* dan *Diethyl Eter* berasal dari Sigma Aldrich (St, Louis, MO, USA).

III.2 Proses Ekstraksi Minyak Dedak padi (CRBO)

Proses ekstraksi minyak dedak padi menggunakan metode ekstraksi soxhlet. Dedak padi (50,0041 gr) dimasukkan kedalam kertas saring kemudian dimasukan kedalam kolom ekstraktor soxhlet sedangkan n-hexane (350 mL) dimasukkan kedalam *round bottom flask* ukuran 500 mL. *Round bottom flask* dipanaskan dengan menggunakan *electric heater*. Waktu yang digunakan untuk proses ekstraksi selama 4 jam. Setelah proses ekstraksi selesai, fase n-hexan pada minyak dedak padi dipisahkan menggunakan *rotary vacuum evaporator* dengan tekanan operasi -0,53 bar dan temperatur *water bath* 40 °C. Minyak dedak padi (CRBO) yang terpisah dari fase n-hexan kemudian dilakukan analisa %FFA dan diukur *yield* minyak dedak padi (CRBO) dengan rumus dibawah ini.

$$\text{Yield CRBO (\%)} = \frac{\text{Massa Minyak Dedak Padi (gr)}}{\text{Massa Dedak Padi (gr)}} \times 100\%$$

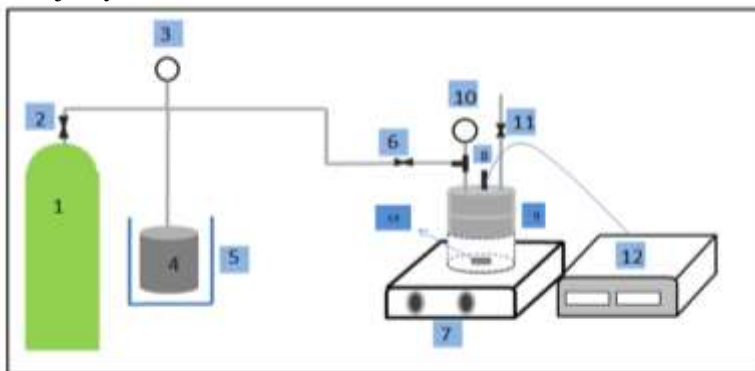
III.3 Proses Pembuatan Biodiesel (FAEE) Maksimum (*Acid Ethanolysis*)

Proses pembuatan biodiesel secara konvensional menggunakan metode *acid catalyzed ethanolysis* dengan tujuan untuk mengetahui yield FAEE maksimum yang dapat dihasilkan. Pada umumnya, 9,5855 gr CRBO direaksikan dengan ethanol pada tekanan atmosfer dengan suhu 60 °C, waktu reaksi selama 24 jam, rasio molar CRBO/etanol sebesar 1:10 dan katalis asam sulfat yang digunakan 1% dari berat CRBO. Peralatan yang digunakan untuk metode *acid catalyzed ethanolysis* yaitu labu leher dua dengan ukuran 500 mL yang dilengkapi dengan kondensor, *thermometer* dan *magnetic stirrer*. Memasukkan CRBO 9,5855 gr dan kebutuhan ethanol sebesar 6,4438 mL. Katalis asam yang digunakan yaitu asam sulfat sebesar 0,0520 mL. Setelah CRBO, etanol dan asam sulfat sudah dimasukkan ke dalam labu leher dua, kemudian dilakukan pemanasan dengan menggunakan *hot plate* hingga suhu 60 °C. Waktu reaksi yang digunakan selama 24 jam dan dimulai ketika suhu sudah mencapai 60 °C. Setelah waktu reaksi yang diinginkan sudah tercapai, segera dilakukan pendinginan untuk menghentikan laju reaksi. Kemudian dilakukan penambahan N-hexane sebanyak 100 mL, dimana akan terbentuk dua lapisan yaitu *upper layer* yang terdiri dari *crude biodiesel* (CBD) yang terlarut dalam N-hexane dan *bottom layer* yang terdiri dari air, H₂SO₄ dan gliserol. Selanjutnya pada *upper layer* CBD (FAEE, FFA, TG, DG, MG dan *bioactive compound*) dipisahkan dari N-hexane menggunakan *Rotary vaccum evaporator* dengan tekanan operasi -0,53 bar dan temperatur *water bath* 40 °C. CBD yang sudah terpisahkan dari N-hexane, selanjutnya dilakukan analisa GC untuk mengetahui kandungan FAEE maksimal, FFA, TG, DG, MG.

III.4 Proses Pembuatan Biodiesel dan Bahan-Bahan Kimia

Proses pembuatan biodiesel dan bahan-bahan kimia (etil levulinat, etil format dan dietil eter) menggunakan reaktor berbentuk silinder berbahan luar stainless Steel SS-136 dan bagian dalam berbahan teflon dengan OD = 10.8 cm; ID = 6 cm dan tinggi reaktor 10,3 cm, dengan kapasitas volume 301,0514 mL dan mampu beroperasi dibawah tekanan 120 bar dengan temperatur maksimal 260 °C. Reaktor ini dilengkapi dengan *thermocouple* yang terhubung dengan *controller* dan *pressure gauge*, rangkaian alat subkritis dapat dilihat pada **Gambar III.1**. Reaktor ini dilengkapi dengan pengaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Dedak padi (10 gr), campuran air (40 mL), ethanol (40 mL) dan N-hexane (40 mL) dimasukkan ke dalam reaktor kemudian dilakukan purging udara yang terdapat didalam reaktor dengan cara diinjeksikan gas CO₂ 8 bar selama 10 detik, disamping itu membuka *valve release* secara bersamaan, hal ini bertujuan untuk mengeluarkan udara yang ada didalam reaktor melalui *valve release*, setelah itu tutup kembali *valve release* kemudian injeksikan kembali gas CO₂ untuk menaikkan tekanan dan untuk memastikan reaksi terjadi dalam kondisi subkritis pada kondisi tekanan operasi sebesar 80 bar. Selanjutnya dilakukan proses pemanasan dengan berbagai temperatur (125, 140, 160, 200 °C.) dan waktu reaksi yang digunakan selama (1, 2, 3, 4, 5 jam) serta ada atau tidaknya co-solvent (n-hexane, 40 mL). Setelah proses reaksi selesai sesuai dengan temperatur dan waktu reaksi yang digunakan, reaksi dihentikan dan segera dilakukan pendinginan menggunakan air es hingga temperatur reaktor menjadi 5-15 °C. Kemudian membuka *valve release* dengan tujuan untuk menurunkan tekanan reaktor menjadi tekanan atmosfer. Produk yang dihasilkan berupa fase solid dan fase liquid yang kemudian dilakukan pemisahan menggunakan centrifuge dengan kecepatan putar 3500 rpm selama 10 menit. Setelah dilakukan sentrifugasi akan terbentuk 3 lapisan, dimana lapisan teratas berupa hexane phase, dibawahnya

ada lapisan water phase dan residual solid. Bagian hexane phase selanjutnya dilakukan analisa GC.



Gambar III.1 Skema Reaktor *Hydrothermal*

Keterangan :

1. Tabung Gas CO₂
2. Valve Keluaran CO₂
3. Pressure Gauge Gas Suplly CO₂
4. Gas Supply CO₂
5. Ember
6. Valve menuju reaktor
7. Hot Plate
8. Thermocouple Reaktor
9. Reaktor Subkritis
10. Pressure Gauge Reaktor
11. Valve Realese
12. Controllor Reaktor
13. Magnetic Stirrer

III.5 Prosedur Analisa

III.5.1 Analisa Asam Lemak Bebas/ FFA Minyak dedak padi

Analisa FFA dengan metode titrasi sesuai dengan AOCS official method Ca 5a-40 yang telah dimodifikasi oleh Rukunudin dkk. (1998).

Tabel III.1 Data Ukuran Sampel dan Konsentrasi *Reagen* yang Digunakan

FFA Range %	Berat minyak (g)	Volume etil alkohol (mL)	Normalitas NaOH (N)
0,01 – 0,2	5,64	5	0,013
0,2 – 1	2,82	5	0,013
1 – 30	0,7	7,5	0,031
30 – 50	0,7	10	0,13
50 – 100	0,35	10	0,125

Prosedur Analisa FFA menggunakan metode titrasi, dimana menggunakan NaOH sebagai alkali, indicator PP dan *ethyl alcohol* sebagai bahan titrasi. CRBO, CBD, *biodiesel* sebagai sample. Sampel ditimbang sebanyak 0.7 g dan dilarutkan kedalam *ethyl alcohol* sebanyak 10 mL. Campuran sampel dan alkohol dipanaskan sampai temperatur 50 °C dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*, kemudian ditetaskan 1 tetes indicator PP. Larutan dititrasi menggunakan NaOH 0.13 N. Kebutuhan NaOH dicatat sampai larutan sampel berubah menjadi warna pink, dan kadar %FFA dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ FFA} = \frac{\text{Volume Alkali (mL)} \times \text{Normalitas Alkali} \times 28,7}{\text{Berat Sample (mL)}}$$

III.5.2 Analisa Kandungan FFA, MG, DG, TG, FAEE, Etil Levulinat, Etil Format dan Dietil Eter

Kandungan FFA, MG, DG dan TG di dalam minyak dedak padi (CRBO) dan kandungan FFA, MG, DG, TG, FAEE, EL, EF dan DEE di dalam sampel percobaan dianalisa menggunakan gas kromatografi tipe Shimadzu GC-2010 Plus (Kyoto, Japan) dengan *flame ionization detector* (FID). Kolom yang digunakan adalah DB-5HT (5%-phenyl)-methylpolysiloxane *non-polar column* (15 m × 0.32 mm i.d.,

0.1 mm *film thickness*; Agilent Tech. Palo Alto, California). Temperatur dari injektor di set pada 80°C dan temperatur *detector* (FID) di set pada 365 °C. Temperatur dari kolom dimulai pada suhu 80°C, meningkat hingga 365 °C dengan peningkatan 15°C/menit, dan dijaga pada suhu 365 °C selama 8 menit. *Split ratio* sebesar 1:50 dengan gas pembawa adalah nitrogen. 20 mg sampel minyak dedak padi (CRBO) dan CBD masing-masing dilarutkan di dalam 1 mL etil asetat dengan titik didih 77,1°C, kemudian 1 µL sampel CRBO dan CBD masing-masing diinjeksikan ke dalam GC. Sedangkan untuk sampel percobaan, 1 µL sampel percobaan langsung diinjeksikan ke dalam GC. Perhitungan % FFA, MG, DG, TG, FAEE, EL, EF dan DEE didasarkan pada persen area dari setiap peak yang ada, serta peak dengan area dibawah 10.000 dianggap sebagai pengotor. Setelah didapat, % FAEE dan bahan-bahan kimia (EL, EF, dan DEE) dihitung, selanjutnya menghitung massa dari FAEE dan produk samping bahan kimia (EL, EF, dan DEE) berdasarkan dengan rumus sebagai berikut :

Massa FAEE = %FAEE x massa sampel tanpa N-Hexane

Massa EL = %EL x massa sampel tanpa N-Hexane

Massa EF = %EF x massa sampel tanpa N-Hexane

Massa DEE = %DEE x massa sampel tanpa N-Hexane

Sedangkan % yield FAEE dan produk samping bahan kimia (EL, EF, dan DEE) dihitung berdasarkan massa FAEE maksimum dengan rumus sebagai berikut :

$$\text{FAEE Yield} = \frac{\text{Massa FAEE yang Diperoleh (gr)}}{\text{Massa FAEE Maksimum (gr)}} \times 100\%$$

$$\text{EL Yield} = \frac{\text{Massa EL yang Diperoleh (gr)}}{\text{Massa FAEE Maksimum (gr)}} \times 100\%$$

$$\text{EF Yield} = \frac{\text{Massa EF yang Diperoleh (gr)}}{\text{Massa FAEE Maksimum (gr)}} \times 100\%$$

$$\text{DEE Yield} = \frac{\text{Massa DEE yang Diperoleh (gr)}}{\text{Massa FAEE Maksimum (gr)}} \times 100\%$$

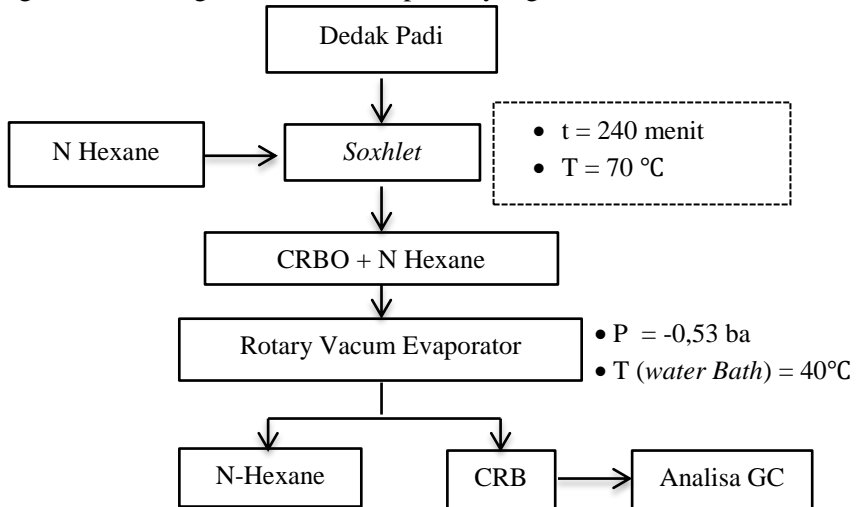
Untuk perhitungan FAEE maksimum dapat dihitung sebagai berikut :

$$\text{Massa FAEE Maksimum} = \% \text{ Kandungan FAEE} \times \text{Berat Crude Biodisel (CBD)}$$

III.6 Diagram Alir Penelitian

III.6.1 Diagram Alir Ekstraksi Soxhlet

Pada ekstraksi ini bertujuan untuk mengetahui berapa yield dari minyak dedak padi yang terdiri dari beberapa kandungan seperti asam lemak bebas (FFA), trigliserida, digliserida, monogliserida dan komponen yang lain.

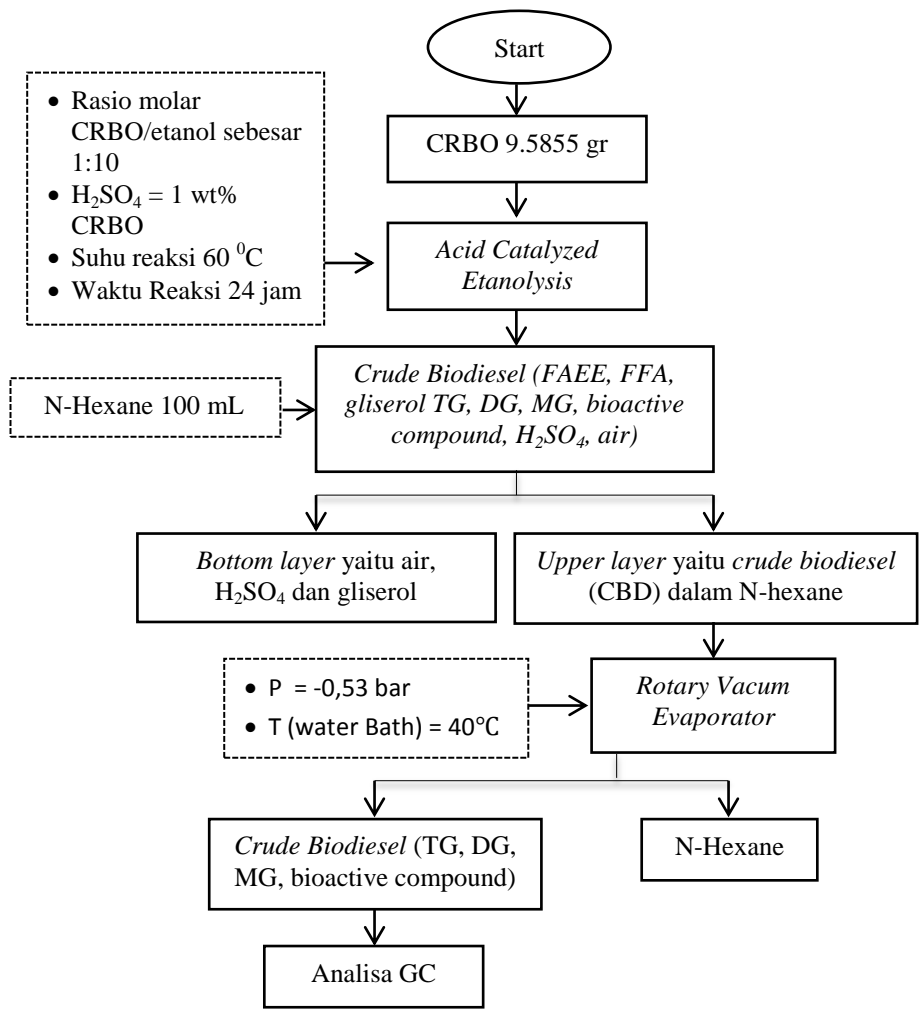


Gambar III.2 Proses ekstraksi Minyak dedak padi (CRBO) dengan metode ekstraksi soxhlet

III.6.2 Diagram Alir Pembuatan Biodiesel (*Acid Ethanolysis*)

Pada pembuatan biodisel ini bertujuan untuk mengetahui Massa FAEE Maksimum dari pembuatan Biodisel secara konvensional (*Acid Ethanolysis*) serta beberapa kandungan

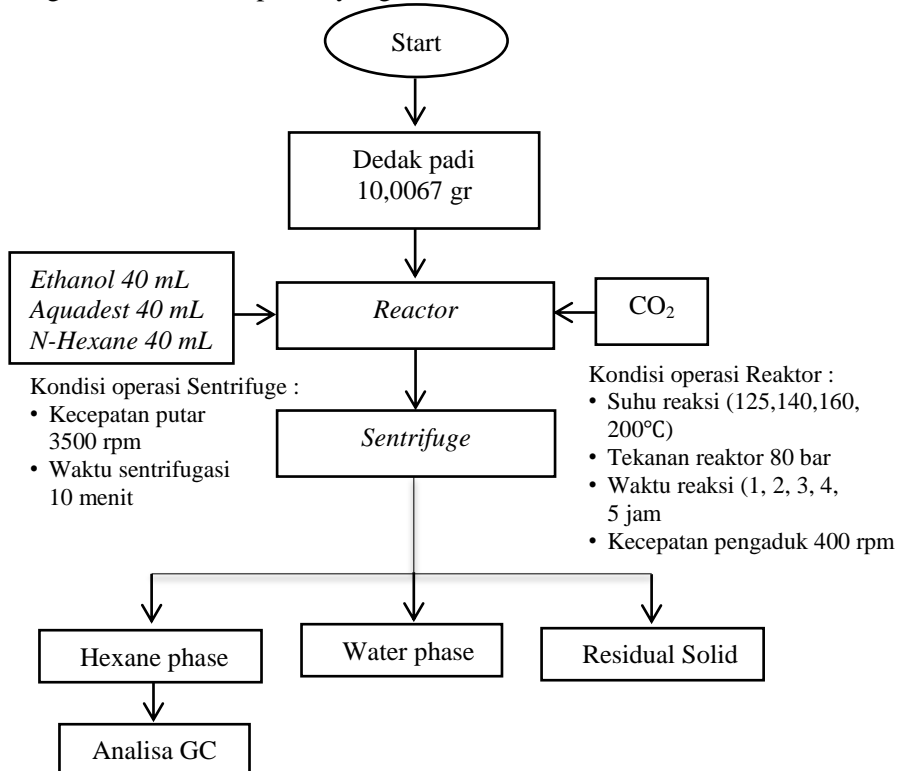
seperti asam lemak bebas (FFA), trigliserida, digliserida, monogliserida dan komponen yang lain.



Gambar III.3 Proses pembuatan *biodiesel* (Acid Ethanolysis)

III.6.3 Diagram Alir Pembuatan Biodiesel (FAEE), Etil Levulinat (EL), Etil Format (EF) dan Dietil Eter (DEE) dengan Co-Solvent

Pada proses ini bertujuan untuk mengetahui kandungan dan yield FAEE, EL, EF, DEE serta kandungan komponen lain seperti seperti asam lemak bebas (FFA), trigliserida, digliserida, monogliserida dan komponen yang lain.



Gambar III.4 Proses pembuatan *biodiesel* (FAEE) dan bahan kimia (EL, EF dan DEE) tanpa katalis dengan air-etanol subkritis

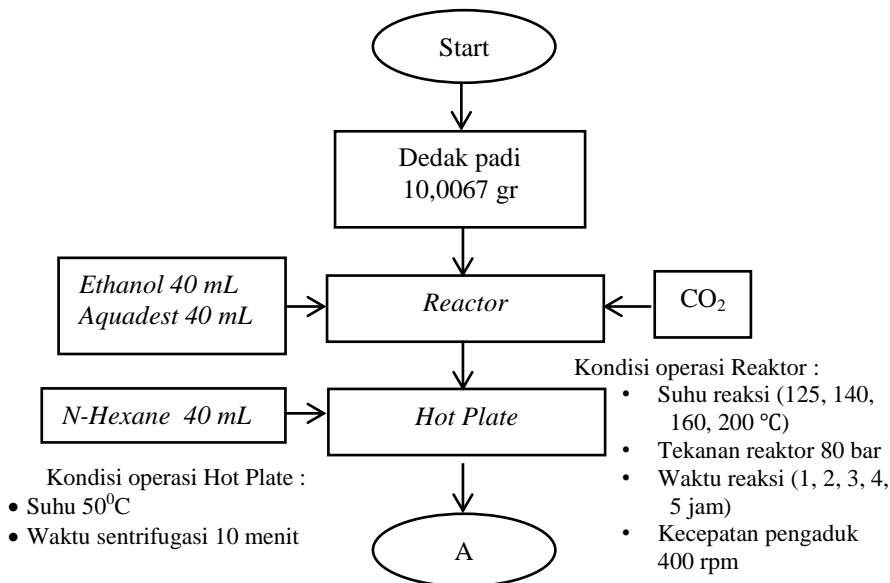
Berikut tekanan CO₂ yang *disupply* ke reaktor berdasarkan suhu yang diinginkan

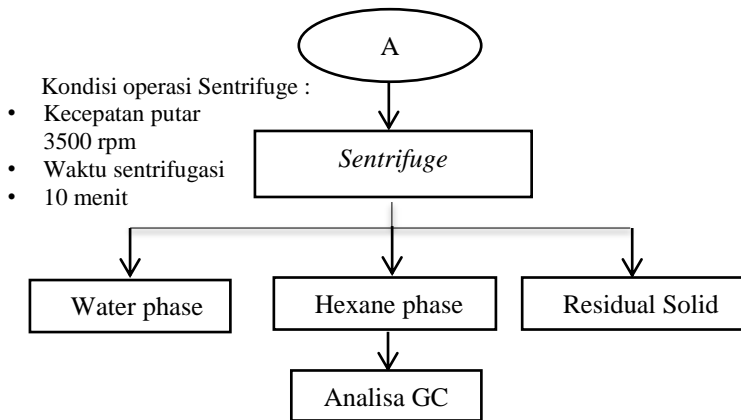
Tabel III.2 kondisi operasi reaktor hidrotermal

Suhu (°C)	Penambahan CO ₂	Tekanan Reaktor	Waktu Pemanasan
125	56 bar	80 bar	20 menit
140	52 bar	80 bar	25 menit
160	45 bar	80 bar	32 menit
200	34 bar	80 bar	40 menit

III.6.4 Diagram Alir Pembuatan Biodiesel (FAEE), Etil Levulinat (EL), Etil Format (EF) dan Dietil Eter (DEE) tanpa Co-Solvent

Pada proses ini bertujuan untuk mengetahui kandungan dan yield FAEE, EL, EF, DEE serta kandungan komponen lain seperti seperti asam lemak bebas (FFA), trigliserida, digliserida, monogliserida dan komponen yang lain.





Gambar III.5 Proses pembuatan *biodiesel* (FAEE) dan bahan kimia (EL, EF dan DEE) tanpa katalis dengan air-etanol subkritis

Berikut tekanan CO₂ yang disupply ke reaktor berdasarkan suhu yang diinginkan

Tabel III.3 kondisi operasi reaktor hidrotermal

Suhu (°C)	Penambahan CO ₂	Tekanan Reaktor	Waktu Pemanasan
125	60 bar	80 bar	20 menit
140	56 bar	80 bar	25 menit
160	49 bar	80 bar	32 menit
200	38 bar	80 bar	40 menit

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1 Ekstraksi Minyak Dedak Padi dan Pembuatan Biodiesel Secara Acid-Ethanolysis

Minyak mentah dedak padi (CRBO) yang telah diekstrak dengan metode soxhletasi menggunakan pelarut n-hexane selama 4 jam memperoleh yield sebesar $14,42\% \pm 0,12$ dengan kandungan *Free Fatty Acids* (FFA) sebesar $48,31\% \pm 0,26$. CRBO yang diperoleh memiliki kemiripan kandungan FFA yang telah dilakukan Nasir (2009) yaitu $44,56\%$. Kadar FFA yang tinggi membuat katalis asam dipilih dalam penelitian ini, karena menurut Van Gerpen (2005), ketika bahan baku mengandung FFA diatas 5% dan digunakan katalis basa dalam proses transesterifikasi maka akan terbentuk sabun yang menghambat pemisahan gliserol dari *biodiesel*. Selain FFA, CRBO juga mengandung triacylglycerol yang terdiri dari Trigliserida (TG 29,65%), Digliserida (DG 6,42%) dan Monogliserida (MG 1,29%) serta bioactive compound seperti γ -oryzanol, phytosterols, tocots, dan squalene. Komposisi dari CRBO yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat di **Tabel 4.1**. Dari **Tabel 4.1** dapat dilihat bahwa neutral oils (FFA, TG, DG dan MG) yang bisa dikonversi menjadi biodiesel mencapai 86,83%.

Tabel 4.1 Komposisi dalam *Crude Rice Bran Oil* (CRBO)

Komponen	% wt
FFA	49,4611
Trigliserida	29,6540
Digliserida	6,4233
Monogliserida	1,2933
Others	13,1624
TOTAL	100

Pada penelitian ini *crude rice bran oil* (CRBO) akan dikonversi menjadi biodiesel menggunakan katalis asam (H_2SO_4) atau dikenal dengan istilah *acid-ethanolysis*. Tujuan dari *acid-ethanolysis* adalah untuk mengetahui yield *fatty acid ethyl esters* (FAEE) maksimum yang dapat dihasilkan. Kandungan FAEE sebesar 73,15% dan yield *crude biodiesel* (CBD) sebesar $87,77 \pm 0,05\%$ setara dengan berat CBD sebesar 0,9760 gr dihasilkan menggunakan *acid-ethanolysis*. Komposisi CBD dapat dilihat pada tabel 4.2. Dari tabel 4.2 dapat dilihat kandungan FFA yang turun menjadi 0,77% dari kandungan FFA mula-mula yang mencapai 49,46%, selain itu kandungan TG juga menurun dari 29,65% menjadi 9,11%, demikian juga dengan MG turun dari 1,29% menjadi 0,16%. Namun kandungan DG sedikit mengalami peningkatan dari 6,42% menjadi 6,96%, hal ini dimungkinkan karena mekanisme reaksi dari TG menjadi FAEE. Selain itu CBD yang dihasilkan juga masih mengandung senyawa-senyawa lain sebesar 9,85%.

Tabel 4.2 Komposisi dalam *Crude Biodiesel* (CBD)

Komponen	% wt
FAEE	73,1545
FFA	0,7688
Trigliserida	9,1136
Digliserida	6,9564
Monogliserida	0,1555
Others	9,8512
TOTAL	100

IV.2 Pembuatan Biodiesel Secara In Situ dan Tanpa Katalis dalam Campuran Air-Etanol Subkritis

Proses pembuatan biodiesel dan bahan-bahan kimia lainnya seperti etil levulinat (EL), etil format (EF) dan dietil eter (DEE) pada penelitian ini menggunakan metode in situ tanpa katalis dalam campuran air-etanol subkritis menggunakan gas penekan CO_2 . Menurut (Hanjin dkk., 2015) beberapa parameter

yang mempengaruhi produksi biodiesel dan bahan-bahan kimia dari mikroalga secara in situ menggunakan katalis asam dalam campuran air-ethanol dengan penambahan *co-solvent* yaitu chloroform, antara lain rentang suhu reaksi 95-140°C, konsentrasi katalis asam 0,05-0,7 ml H₂SO₄/ml ethanol, banyaknya *co-solvent* yaitu chloroform yang ditambahkan (0-10 ml CHCl₃/g dry microalga), dan kandungan air dalam mikroalga (0-90% berat).

Pada penelitian yang telah dilakukan oleh (Zullaikah dkk., 2017) yaitu produksi biodiesel dan glukosa dari dedak padi tanpa katalis menggunakan campuran air dan methanol subkritis diketahui bahwa proses ini tidak dipengaruhi oleh kandungan FFA dan air dalam bahan. Selain itu yang menjadi *limiting step* pada proses tersebut adalah ekstraksi minyak dedak yang bisa mencapai 3-4 jam. Penggunaan gas penekan CO₂ memberikan efek positif pada biodiesel dan glukosa yang dihasilkan dibandingkan penggunaan gas penekan N₂, hal ini dikarenakan gas CO₂ bisa mengasamkan campuran air-methanol. Pada penelitian ini waktu reaksi, tipe gas penekan dan konsentrasi campuran air-methanol mempengaruhi banyaknya biodiesel dan glukosa yang dihasilkan. Dari penelitian ini dapat dilihat bahwa pada proses in situ tanpa katalis dalam campuran air dan methanol subkritis dapat dihasilkan biodiesel dengan yield maksimum mencapai 67,4% (dedak/air/methanol = 5gr/20mL/20mL, T = 200°C, P = 40 bar dan gas penekan CO₂ = 8 bar) dan kemurnian *fatty acid methyl esters* (FAME) maksimum 73,35% (dedak/air/methanol = 5gr/10mL/30mL, T = 200°C, P = 40 bar dan gas penekan CO₂), sedangkan glukosa terbesar mencapai 1 g/L (dedak/air/methanol = 5gr/20mL/20mL, T = 180°C, P = 40 bar dan gas penekan CO₂).

Pada penelitian yang lain yang dilakukan oleh (Setiawan dan Fahrurrozy, 2016) terkait pembuatan asam levulinat dari daging buah trembesi yang kaya akan glukosa mencapai 12,12% dalam air subkritis menggunakan gas penekan CO₂, diketahui bahwa tekanan operasi mempengaruhi yield asam levulinat yang dihasilkan. Yield asam levulinat yang dihasilkan meningkat dari

12,26% menjadi 22,25% dengan meningkatnya tekanan operasi dari 40 bar (pH= 3,55) ke 80 bar (pH= 3,43).

Dari uraian diatas dapat diketahui bahwa waktu dan suhu operasi merupakan parameter penting dalam proses produksi biodiesel dan bahan-bahan kimia lainnya secara in situ tanpa katalis dalam campuran air dan alcohol subkritis. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh waktu reaksi, suhu reaksi serta pengaruh ada tidaknya *co-solvent* yaitu n-hexane terhadap yield biodiesel dan bahan-bahan kimia yang dihasilkan.

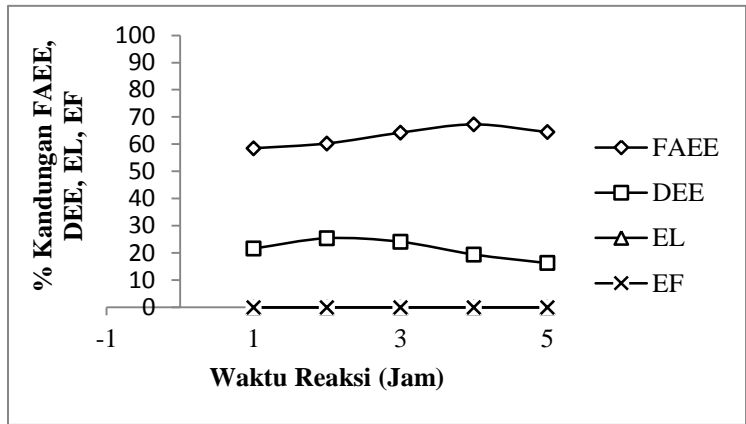
IV.2.1 Pengaruh Waktu Reaksi

Ekstraksi minyak dedak merupakan *limiting step* pada proses pembuatan biodiesel dari dedak padi secara in situ tanpa katalis dalam campuran air dan methanol subkritis (Zullaikah dkk., 2017), dimana ekstraksi minyak secara soxhletasi membutuhkan waktu 3-4 jam untuk dapat mengekstrak lebih dari 90% minyak dalam dedak padi (Shiu dkk., 2010). Sehingga pada penelitian ini di gunakan waktu reaksi (1, 2, 3, 4, dan 5 jam).

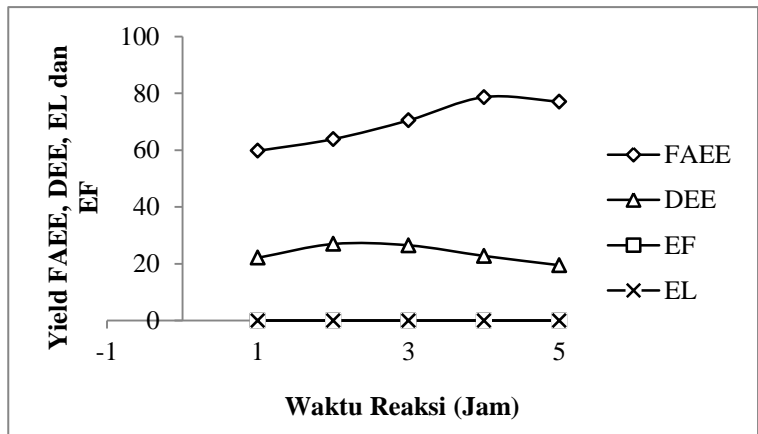
Pengaruh waktu reaksi (1, 2, 3, 4 dan 5 jam) pada suhu reaksi $T = 125^{\circ}\text{C}$ dan tekanan reaksi $P = 80$ bar dengan perbandingan dedak/air/ethanol/co-solvent (n-hexane)= 10 gr/40 mL/40 mL/40 mL menggunakan gas penekan CO_2 (PCO_2 pada suhu ambient ($T = 30^{\circ}\text{C}$) = 56 bar) terhadap kandungan dan yield biodiesel *fatty acid ethyl esters* (FAEE) dan bahan-bahan kimia seperti etil levulinat (EL), etil format (EF) dan dietil eter (DEE) dapat dilihat pada **Gambar IV.1** dan **IV.2**. Dari **Gambar IV.1** dapat dilihat bahwa kandungan FAEE meningkat dengan waktu reaksi. Kandungan FAEE meningkat sebesar 8,78% dari 58,50% menjadi 67,28% dengan meningkatnya waktu reaksi dari 1 jam ke 4 jam. Hal ini dikarenakan FFA yang merupakan komponen utama dalam CRBO bereaksi membentuk FAEE. Sebagai konsekuensinya FFA juga cenderung turun dengan meningkatnya waktu reaksi. Penurunan FAEE setelah 5 jam waktu direaksi dimungkinkan karena polimerisasi dan degradasi asam lemak tak jenuh yaitu asam oleat dan linoleat. Karena 75% asam lemak pada

minyak dedak padi terdiri dari komponen tersebut. Asam lemak tak jenuh ini rentan mengalami polimerisasi dan dehidrasi pada suhu tinggi (Vali dkk.,2005, Zullaikah dkk., 2017)

Bahan-bahan kimia lainnya yaitu DEE cenderung meningkat dengan meningkatnya waktu reaksi hingga 2 jam yaitu dari 21,64% menjadi 25,43%. Namun dengan bertambahnya waktu reaksi hingga 5 jam, DEE mengalami penurunan menjadi 16,29%. Hal ini dimungkinkan adanya hidrolisa DEE menjadi ethanol (Phung dan Busca, 2015). Sedangkan bahan-bahan kimia lainnya seperti EL dan EF tidak ditemukan seperti hipotesa yang disampaikan. Hal ini dimungkinkan karena tingginya kandungan air dalam bahan yang digunakan (>80%) yang akan menghambat proses dehidrasi glukosa menjadi hydroxymethylfurfural (HMF) (Hanjin dkk., 2015). Dimana HMF yang terbentuk selanjutnya akan terrehidrasi menjadi asam levulinat dan asam format. Asam levulinate dan asam format akan teresterifikasi oleh ethanol menjadi etil levulinat dan etil format. Kemungkinan lainnya adalah pembentukan senyawa yang tidak diinginkan seperti *humins*. *Humins* diidentifikasi oleh warna residu padatan yang gelap (hitam), namun untuk analisa *humins* lebih lanjut tidak dilakukan. *Humins* terbentuk karena senyawa glukosa, fruktosa, mannosida dan HMF cenderung mengalami polimerisasi pada media air yang terlalu banyak dan suhu tinggi. Sehingga reaksi rehidrasi HMF menjadi asam levulinat dan asam format yang dilanjutkan esterifikasi etil levulinat dan etil format tidak terjadi (Peng dkk., 2011)



Gambar IV.1 Pengaruh waktu reaksi terhadap kandungan FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 mL/40 mL), T = 125°C, dan P = 80 bar.

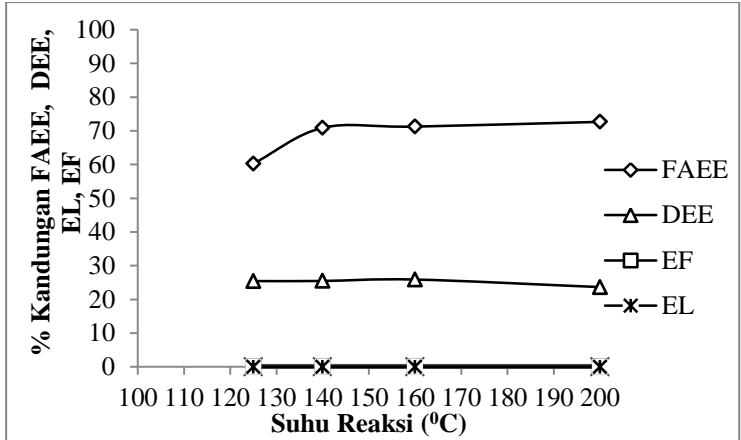


Gambar IV.2 Pengaruh waktu reaksi terhadap yield FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 mL/40 mL), T = 125°C, dan P = 80 bar.

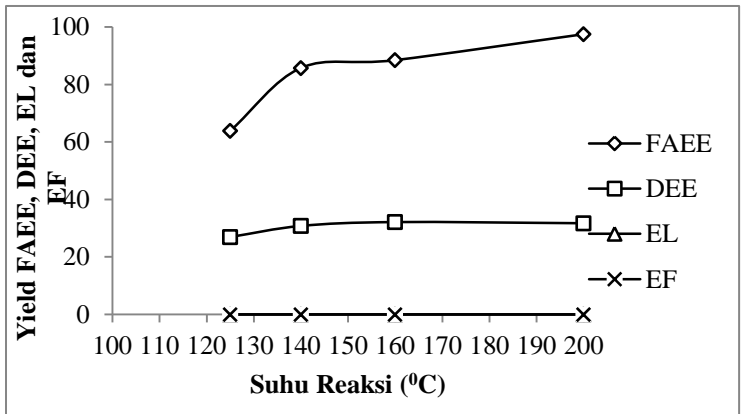
Dari **Gambar IV.2** dapat dilihat pengaruh waktu reaksi terhadap yield FAEE, DEE, EL dan EF. Yield FAEE meningkat dari 59,74% menjadi 78,66% (meningkat sebesar 18,92%) dengan meningkatnya waktu reaksi dari 1 jam hingga 4 jam, kemudian menurun saat waktu reaksi diperpanjang menjadi 5 jam. Hal ini karena kandungan FAEE juga meningkat dengan meningkatnya waktu reaksi hingga 4 jam kemudian juga turun dengan meningkatnya waktu reaksi 5 jam. Demikian juga yield DEE meningkat dari 22,10% menjadi 26,95% (meningkat sebesar 5%) dengan meningkatnya waktu reaksi dari 1 jam ke 2 jam. Namun yield DEE juga menurun dengan ditambahkan waktu reaksi. Yield EL dan EF tidak ada karena tidak terbentuknya EL dan EF pada proses ini.

IV.2.2 Pengaruh Suhu Reaksi

Selain pengaruh waktu reaksi, pembentukan FAEE dan DEE juga dipengaruhi oleh suhu reaksi. Hal ini dikarenakan reaksi transesterifikasi pada pembentukan FAEE adalah reaksi endotermis(Habaki dkk., 2014) sedangkan reaksi dehidrasi etanol menjadi DEE adalah reaksi eksotermis (Pung dan Busca, 2015). Sehingga semakin meningkatnya suhu, maka yield FAEE yang dihasilkan semakin meningkat, sedangkan yield DEE cenderung menurun dengan meningkatnya suhu reaksi seperti terlihat pada **Gambar VI.3** (Pengaruh suhu reaksi terhadap kandungan FAEE, DEE, EL, EF) dan **Gambar VI.4** (Pengaruh suhu reaksi terhadap yield FAEE, DEE, EL, EF).



Gambar VI.3 pengaruh suhu reaksi terhadap kandungan FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n-hexane (10 g/40 mL/40 mL/40 mL), t = 2 jam, dan P = 80 bar.



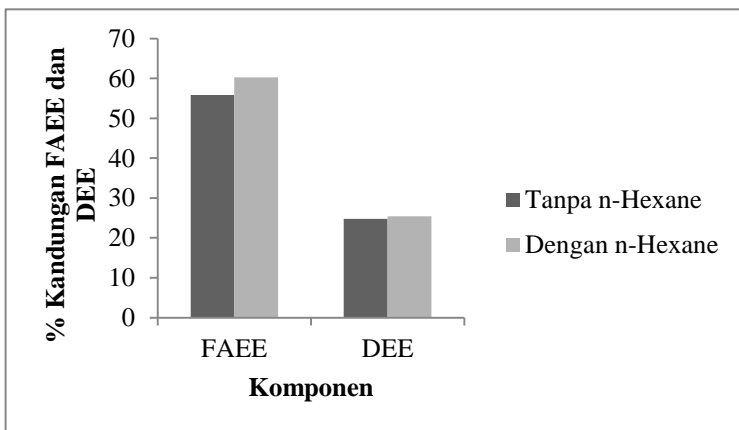
Gambar VI.4 Pengaruh suhu reaksi terhadap yield FAEE, DEE, EL, dan EF Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol/n hexane (10 g/40 mL/40 mL/40 mL), t = 2 jam, dan P = 80 bar.

Yield FAEE mengalami kenaikan sebesar 33,61% (dari 63,88% menjadi 97,49%) seiring dengan kandungan FAEE yang mengalami kenaikan dan kenaikan yield DEE sebesar 5,19% (dari 26,95% sampai 32,14%), seiring dengan kenaikan kandungan DEE. Akan tetapi pada rentang suhu 160°C - 200°C yield DEE mengalami penurunan, hal ini dimungkinkan karena reaksi dehidrasi ethanol menjadi DEE adalah eksotermis, selain itu juga dimungkinkan hidrolisa DEE menjadi ethanol (Pung dan Busca, 2015). Seperti yang dilaporkan oleh (varisli dkk., 2007), reaksi dehidrasi etanol dapat menghasilkan produk DEE, akan tetapi dapat terjadi reaksi samping pembentukan etilen pada suhu yang lebih tinggi.

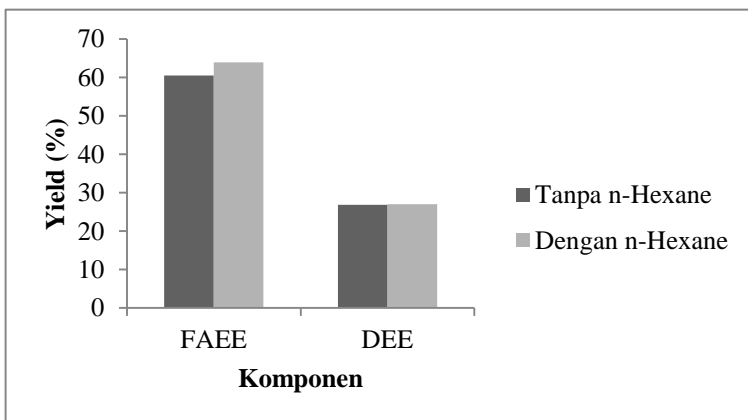
Sedangkan untuk produk EL dan EF tidak terbentuk dalam proses ini seperti yang sudah diuraikan diatas.

IV.2.3 Pengaruh Penggunaan Co-Solvent (N-Hexane)

Pada penelitian ini pelajari ada tidaknya *co-solvent* yaitu n-hexane terhadap kandungan dan yield FAEE, DEE, EL dan EF yang dihasilkan. Pada proses ekstraksi dan reaksi CRBO menjadi *biodiesel* dipengaruhi oleh penggunaan *co-solvent* N-hexane yang digunakan sebagai pelarut untuk meningkatkan efisiensi ekstraksi dan konversi CRBO.



Gambar VI.5 Pengaruh *co-solvent* N-Hexane terhadap kandungan FAEE dan DEE Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol (10 g/40 mL/40 mL), T = 125°C, t = 2 jam, dan P = 80 bar.



Gambar VI.6 Pengaruh *co-solvent* N-Hexane terhadap yield FAEE dan DEE Kondisi operasi: dedak padi/air/ethanol (10 g/40 mL/40 mL), T = 125°C, t = 2 jam, dan P = 80 bar.

Tanpa penggunaan *co-solvent* N-hexane, yield FAEE sebesar 60,4475% dapat dilihat dari **Gambar VI.6**. Akan tetapi, dengan penambahan *co-solvent* N-hexane 40 mL dapat meningkatkan yield FAEE yang dihasilkan menjadi 63,8785%. Seiring dengan kenaikan kandungan dari FAEE dan DEE akan adanya penambahan pelarut N-Hexane dapat dilihat dari **Gambar VI.5**. Hal ini dikarenakan penggunaan *co-solvent* N-hexane dapat meningkatkan efisiensi ekstraksi dan konversi lipid (Hanjin dkk., 2015). Akan tetapi penggunaan *co-solvent* N-hexane tidak berpengaruh terhadap pembentukan DEE, karena pada pembentukan DEE hanya pemanfaatan dari dehidrasi etanol yang berlebih pada penggunaan reaktan diproses pembentukan FAEE. Hal ini sesuai dengan yang disampaikan (Hanjin dkk., 2015) yakni penambahan *co-solvent* tidak banyak mempengaruhi hasilnya dari yield DEE. Hal ini terjadi dikarenakan N-Hexane tidak terlibat dalam dehidrasi etanol untuk produksi DEE. Sedangkan untuk produk EL dan EF tidak terbentuk dalam proses ini seperti yang sudah diuraikan diatas.

BAB V

KESIMPULAN

V.1 Kesimpulan

Pada proses pembuatan biodiesel dan bahan kimia (EL, EF dan DEE) metode transesterifikasi in situ tanpa katalis dalam air-etanol subkritis. Didapatkan hasil terbaik untuk waktu reaksi selama 2 jam dengan yield masing-masing sebesar 63,8785%, 26,9464%, 0%, 0%. Suhu reaksi terbaik untuk suhu reaksi 160°C dengan yield masing-masing sebesar 88,4667%, 32,1367%, 0%, 0%. Yield FAEE yang didapatkan tanpa penggunaan pelarut N-Hexane sebesar 60,4475%. Akan tetapi, dengan penambahan N-hexane 40 mL dapat meningkatkan yield FAEE yang dihasilkan menjadi 63,8785%. Untuk produk EL dan EF tidak terbentuk dalam proses ini. Hal ini dimungkinkan karena tingginya kandungan air dalam bahan yang digunakan (>80%) yang akan menghambat proses dehidrasi glukosa menjadi hydroxymethylfurfural (HMF). Dimana HMF yang terbentuk selanjutnya akan terrehidrasi menjadi asam levulinate dan asam format. Asam levulinat dan asam format akan teresterifikasi oleh ethanol menjadi etil levulinat dan etil format. Kemungkinan lainnya adalah pembentukan senyawa yang tidak diinginkan seperti *humins*. *Humins* terbentuk karena senyawa glukosa, fruktosa, mannosa dan HMF cenderung mengalami polimerisasi pada media air yang terlalu banyak dan suhu tinggi.

V.2 Saran

Pada proses pembuatan biodiesel dan bahan kimia (EL, EF dan DEE) metode transesterifikasi in situ tanpa katalis dalam air-etanol subkritis. Sebelum menggunakan metode secara in situ, sebaiknya dilakukan metode dua tahap terlebih dahulu (hidrolisa-ethanolysis) untuk memverifikasi pembentukan produk EL dan EF.

DAFTAR PUSTAKA

- A.M Fuadi, Kun Harismah, Adi Setiawan., (2015), ”Pengaruh Suhu Dan Ph Terdapat Banyaknya Yield (Kadar Glukosa) yang dihasilkan Pada Proses Hidrolisis Enzimatis Dari Limbah Kertas”, Simposium Nasional RAPI XIV-2015 FT UMS
- Alonso, D.M., Gallo, J.M.R., Mellmer, M.A., Wettstein, S.G., B. Meyssami, M.O. Balaban, A.A. Teixeira, Prediction of pH in model systems pressurized with carbon dioxide, *Biotechnology Progress*, 8 (1992) 149-154.
- B.Freedman, E.H. Pryde And T.L. Mounts, Northern Regional Research Center, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Peoria, I L 61604
- B.O. Juliano, Rice Bran, in: *Rice: Chemistry and Technology*, second ed., American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 1985, pp. 647e687.
- Berrios M. dan R.L Skelton (2008). “*Comparison of purification methods for biodiesel. Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering.*” *Chemical Engineering Journal* volume 144, Issue 3.
- Budianti A. Status gizi dan riwayat kesehatan sebagai determinan Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2006). *Thermodynamics an Engineering Approach*. United States: McGraw-Hill Higher Education
- Chang, C., Xu, G., Jiang, X., 2012. Production of ethyl levulinate by direct conversion
- Cheng Peng, J. P.-M. (2013). The pH of CO₂-Saturated Water at Temperatures Between 308 K and 423 K at Pressures up to 15 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids*, 129-137.
- hiperurisemia. Bogor: Institute Pertanian Bogor; 2008.
- Chiou, T.Y., Neoh, T.L., Kobayashi, T. and Adachi, S. (2012).

- Demirbas, A., 2011. "Competitive liquid biofuels from biomass". Appl. Energy 88 (1), 17–28.
- Dumesic, J.A., 2013. "Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma valerolactone using solid acid catalysts". Catal. Sci. Technol. 3 (4), 927.
- Durling, N.E., Catchpole, O.J., Grey, J.B., Webby, R.F., Mitchel, K.A., Foo, L.Y. and Perry, N.B. (2007). Extraction of phenolics and essential oil from dried sage (*Salvia officinalis*) using ethanol-water mixtures. Food Chem., 101, 1417-1424.
- Edahwati Luluk., (2010), "Perpindahan Massa Karbohidrat Menjadi Glukosa Dari Buah Kersen Dengan Proses Hidrolisis", Jurnal Penelitian Ilmu Teknik Vol. 10, No.1 Juni 2010 Properties of extract obtained from defatted rice bran by extraction with aqueous ethanol under subcritical conditions. Food Sci.Technol. Res., 18, 37-45.
- Fan *et al* (1982). *The Nature of Lignocellulosic and Their Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis*. Adv. Bichem. Eng. 23: 158-187.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., and Logue, M.W. 1998. "Organic Chemistry". New York : John Wiley & Sons.
- Gabriel Morales ddk (2014). *The Nature of Lignocellulosic and Their Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis*. Adv. Bichem. Eng. 23: 158-187.
- Ganong W. Buku ajar fisiologi kedokteran edisi ke 22. Jakarta: Buku Kedokteran EGC; 2008.
- Girisuta, B., Janssen, L., & Heeres, H. J. (2007), "Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid" Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 46, pp. 1696-1708.
- Gunawan, S. Maulana, S. Widjaja, T (2011) Rice bran, a potential source of biodiesel production in Indonesia

Industrial Crops and Products Volume 33, Issue 3, May 2011, Pages 624-628.

- H. Im, B. Kim, J.W. Lee, "Concurrent production of biodiesel and chemicals through wet in situ transesterification of microalgae", *Bioresour. Technol.* 193 (2015)
- Hata, S. Wiboonsirikul, J. Maeda, A. Kimura, Y. dan Adachi, S. (2008), "Extraction of defatted rice bran by subcritical water treatment", *Biochemical Engineering Journal*, 40, 44-45.
- Hendry. (2012). *Investigation of Supercritical Fluids for Use in Biomass Processing & Carbon Recycling. PhD dissertation.* Columbia: University of Missouri-Columbia.
- Ibrahim, M., 1998. Clean Fractionation of Biomass - Steam Explosion and Extraction. Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and State University
- Ito M, Characterization of natural waxes and their application to cosmetic foundations, *Fragrance J*, 31 (2003) 38-46.
- Joshi, H., Moser, B.R., Toler, J., Smith, W.F., Walker, T., 2011. "Ethyl levulinate: a potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties". *Biomass Bioenergy* 35 (7), 3262-3266.
- Ju Yi-Hsu dan Vali Shaik Ramjan. (2005). "*Rice Bran Oil As A Potential Resource For Biodiesel: A Review*" *Journal Of Scientific & Industrial Research* Vol. 64 Pp 866-882
- Ju, Y. H. Huynh, L. H., Tsigie, Y. A., Ho, Q. P., (2012), "Synthesis of biodiesel in subcritical water and methanol", *Fuel*. 105, 266-271.
- K.L. Toews, R.M. Shroll, C.M. Wai, N.G. Smart, pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates, *Analytical Chemistry*, 67 (1995) 4040-4043.

- Kasim, N.S., Gunawan, S., Ju, Y.H., 2008. Separation and purification of squalene from soybean oil deodorizer distillate. *Sep. Purif. Technol.* 60, 128–135.
- Kim, T., Oh, T., (2017). “Levulinate production from algal cell hydrolysis using in situ transesterification”. *Algal Research*. xxx (xxxx) xxx–xxx.
- Kirk, R.E. & Othmer, D.F., 1965, “Encyclopedia of Chemical Technology”, Vol 10, 1 st, Interscience Encyclopedia, Inc., New York.
- Knothe, G. Razon, L., (2017). “Biodiesel Fuels”. *Progress in Energy and Combustion Science* 58 (2017) 36-59.
- Kumar, S., Gupta, R., Lee, Y.Y. and Gupta, R.B. (2010). Cellulose pretreatment in subcritical water: Effect of temperature on molecular structure and enzymatic reactivity. *Bioresour. Technol.*, 101, 1337-1347.
- Kupiainen, L., Ahola, J., Tanskanen, J., (2011), “Kinetics of glucose decomposition in formic acid”, *chemical engineering research and design* 89 (2011) 2706–2713
- Lu, S dan B.S. Luh. 1991. Properties of The Rice Caryopsis. In *Rice Production*. 2nd ed. Vol. 1. Luh, B.S. (ed). AVI Publishing Co., Westport, CT. pp 389-314.
- Mahardiani, L. (2010). *Preparation and Characterization of Ni/Zelite From Natural Zeolite For Hydrocracking Process*. The 2th International Conference on Chemical Sciences (ICCS-2010)
- Ni Luh Arpiwi, S. M. (2015). *Bioenergi: Biodiesel Dan Bioetanol*. Denpasar: Udayana.
- O. Pourali, F.S. Asghari, H. Yoshida, Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials, *Food Chem.* 115 (2009) 1e7.
- of wheat straw in ethanol media. *Bioresour. Technol.* 121, 93–99.
- P.J. Shiu, S. Gunawan, W.H. Hsieh, N.S. Kasim, Y.H. Ju, Biodiesel production from rice bran by a two-step

- in-situ process, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 984e989. 386–392.
- Palonen, H., 2004. Role Of Lignin In The Enzymatic Hydrolysis Of Lignocellulose VTT Biotechnology. Helsinki University of Technology, Finland
- Peng L, Lin L, Zhang J, Zhuang J, Zhang B, Gong Y. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides. *Molecules* 2010;15:5258–72.
- Qi, J. Xiuyang, L., (2008) “Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water”. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(6) 890– 894 (2008).
- Rachmaniah Orchidea. (2005) “*Studi Transesterifikasi Berkatalis Asam Triglyceride Dan Fatty Acid Dari Minyak Mentah Dedak Padi Menjadi Biodiesel*” Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Ragaguci. (n.d.). Sistem CO₂-Etanol Dalam Bentuk Gas-Expanded Liquid (GXL) sebagai Pelarut untuk Ekstraksi Senyawa Xanthone dari Kulit Manggis . 11/341564/PTK/08535 , 8.
- Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdolic, N. and Phol, C. (1996). Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Anal. Chem.*, 68, 1033-1039.
- Ruben Dharmawan, D. S. (2013). Modifikasi Metode Pemeriksaan B-D-Glucan Candida Albicans Secara In Vitro . *Bioteknologi*, 5.
- S Ozgöl-Yücel, S. Türkay, Variables affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79(2002) 611e614.
- Sjöström, E., 1998. Kimia Kayu; Dasar-dasar dan Penggunaan. Edisi 2 ed. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.

- Stojković, Ivan J., Olivera S. Stamenković, Dragan S. Povrenović, Vlada B. Veljković (2014). “*Purification Technologies For Crude Biodiesel Obtained By Alkali-Catalyzed Transesterification.*” Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 238–254.
- Suphantharika M., Khunrae P., Th anardikt P., Verduyn C. (2003). Preparation of spent brewer’s yeast β -glucans with a potential application as an immunostimulant for black tiger shrimp *Penaeus monodon*. *Biores Technol* 88: 55-60
- T. Parton, S. Spilimbergo, N. Elvassore, A. Bertucco, UV-VIS spectroscopy for the determination of diffusion coefficient and pH in aqueous solutions/SC-CO₂ systems, in: High Pressure in Venice 4th International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering, Venice, Italy, 2002.
- Trusler, J.P. Martin, 2013. The pH of CO₂ –Saturated water at temperatures between 308K and 423K at pressure up to 15Mpa. *The Journal of Supercritical Fluids*: 132-135.
- Ullmann. 1987. “*Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, Vol. A.10, 5th edition”. New York : John Wiley & Sons.
- Varisli, D., Dogu, T., Dogu, G., 2007. “Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts”. *Chem. Eng. Sci.* 62 (18–20), 5349–5352.
- Virlandia, Feby, (2008), “Pembuatan Sirup Glukosa dari Pati Ubi Jalar (*Ipomoea batatas*) dengan metode Enzimatis”.
- Wahyudiono., Machmudah, Siti., Goto, Motonobu., 2012. Utilization of Sub and Supercritical Water Reactions in Resource Recovery of Biomass Waste. *Engineering Journal*. Volume 17.
- Weingarten, R., Conner, W.C., Huber, G.W., 2012. “Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal

decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst". *Energy Environ. Sci.* 5 (6), 7559.

Widayat. 2011. "Studi Proses Produksi DiEtil Eter Dari Etanol Dengan Katalis Zeolit Berbasis Zeolit Alam". Laporan Disertasi Jurusan Teknik Kimia ITS, Surabaya.

Y.A. Tsigie, L.H. Huynh, S. Ismadji, A.M. Engida, Y.H. Ju, In situ biodiesel production from wet *Chlorella vulgaris* under subcritical condition, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 104e108.

Yucel, S.O., dan Turkey, S., (2002), "Variable affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil", *JAOCS*, 79, 611-614.

Z.Simatupang, E., Siregar, R. G., Rachimoellah, M., & Zullaikah, S. (2013). Produksi Biodiesel dari Dedak Padi secara In-Situ dalam Air dan Metanol Subkritis. *JURNAL TEKNIK POMITS Vol. 2*, 1-6.

Zullaikah, S. Lai, C. C., Vali, S. R., dan Ju, Y. H., (2005), "A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil", *Bioresource Technology*, 96, 1889–1896.

Zullaikah, S. Rahkadima, Y, T. Ju, Y. H., (2017), "A non Catalytic in situ process to produce biodiesel from a rice milling by-product using a subcritical water-methanol mixture", *Renewable Energy*, 111 (2017) 76

TENTANG PENULIS



Abdul Hakim, penulis dilahirkan di Cirebon tepatnya pada tanggal 9 Desember 1993. Dengan alamat Blok Blosongan RT 05/RW 02 Desa Setu Wetan Kecamatan Weru Cirebon. Penulis telah menempuh pendidikan formal diantaranya TK Islam Nurussa'adah Panembahan Cirebon, SDN 1 Panembahan Cirebon, SMPN 2 Kota Cirebon, SMAN 7 Kota Cirebon, Diploma III Teknik Kimia Universitas Diponegoro. Pada tahun 2016,

penulis diterima di Teknik Kimia FTI – ITS Surabaya Mahasiswa Lintas Jalur (LJ) untuk melanjutkan studi Sarjana. Penulis melakukan penelitian akhir di Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis telah menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik dengan Judul “PRA DESAIN PABRIK GELATIN DARI TULANG IKAN TUNA” dan Skripsi “PEMBUATAN BIODIESEL DAN BAHAN KIMIA (ETIL LEVULINAT, ETIL FORMAT DAN DIETIL ETER) SECARA BERSAMA DENGAN METODE TRANSESTERIFIKASI IN SITU TANPA KATALIS DALAM AIR-ETANOL SUBKRITIS” yang merupakan syarat penyelesaian pendidikan tahap sarjananya. Penulis pernah melaksanakan Kerja Praktek di PT Semen Indonesia Tbk plant Tuban dan PT Petrokimia Gresik.

Email : abdulhakim09112@gmail.com

TENTANG PENULIS



Ali Munawir Rohman, dilahirkan di Blitar, 19 Maret 1994. Penulis menyelesaikan pendidikan formalnya di SDN 2 Pakisaji 2, SMPN 3 Kademangan, dan SMA Negeri 2 Blitar. Pada tahun 2012-2015, penulis menempuh jenjang Perguruan Tinggi di D3 Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Kemudian, pada tahun 2016, melanjutkan studi S1 melalui program Lintas Jalur Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis juga telah melaksanakan kerja praktek di PT. Kebon Agung Malang dan PT. Petrokimia Gresik. Untuk penelitian tugas akhir, penulis melakukan risetnya di Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi, Teknik Kimia ITS Surabaya dengan judul penelitian, “Pembuatan Biodiesel Dan Bahan Kimia (Etil Levulinat, Etil Fomat Dan Dietil Eter) Secara Bersama Dengan Metode Transesterifikasi In Situ Tanpa Katalis Dalam Air-Etanol Subkritis”. Penelitian tersebut berada dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. H. M . Rachimoellah, Dipl. Est dan Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D. Untuk menghubungi penulis, dapat melalui email : Alimunawir@gmail.com